



Universidade Federal de Santa Catarina  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

**PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ CERÂMICA DE  
ALUMINA A PARTIR DE COLAGEM DE FITAS EM MEIO  
AQUOSO**

Tatiane de Mattos Amadio

Orientador: Prof. Dachamir Hotza  
Coorientador: Prof. João Batista Rodrigues Neto

Florianópolis, 5 de dezembro de 2012.



Universidade Federal de Santa Catarina  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

**PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ CERÂMICA DE  
ALUMINA A PARTIR DE COLAGEM DE FITAS EM MEIO  
AQUOSO**

Dissertação apresentada  
ao Programa de Pós-  
Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais,  
do Centro de Ciências  
Tecnológicas da  
Universidade Federal de  
Santa Catarina, para a  
obtenção do grau de  
Mestre em Ciência e  
Engenharia de Materiais.

Tatiane de Mattos Amadio

Florianópolis, 5 de dezembro de 2012.

## Ficha Catalográfica

AMADIO, Tatiane de Mattos, 1986-

Produção de compósitos de matriz cerâmica de alumina a partir de colagem de fitas em meio aquoso/ Tatiane de Mattos Amadio – 2012. 149 p.

Orientador: Dachamir Hotza. Coorientador: João Batista Rodrigues Neto.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2012.

1. Tape Casting. 2. Alumina. 3. Fibras. 4. Compósitos. 5. Resistência Mecânica. I. Hotza, Dachamir, II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título

**PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ CERÂMICA  
DE ALUMINA A PARTIR DE COLAGEM DE FITAS EM MEIO  
AQUOSO**

Tatiane de Mattos Amadio

Esta Dissertação foi julgada para a obtenção do Título de Mestre,  
Área de Concentração Cerâmica  
e aprovada em sua forma final pelo Programa  
de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

---

Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira – Coordenador  
PGMAT

---

Prof. Dr. Dachamir Hotza  
Orientador (UFSC)

---

Prof. Dr. João Batista  
Rodrigues Neto  
Coorientador (UFSC)

Banca examinadora:

---

Prof. Dr. Antonio Pedro  
Novaes de Oliveira (UFSC)

---

Prof. Dr. Guilherme Mariz de  
Oliveira Barra (UFSC)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Mara Gabriela Novy Quadri  
(UFSC)

Florianópolis, 5 de dezembro de 2012.



**A Deus que me deu forças e me conduziu sempre ao melhor  
caminho não importando as dificuldades...**

**Aos meus pais pelo apoio, paciência, porto seguro, valores e  
principalmente pelo amor nas horas boas e ruins...**

**À minha família que sempre acreditou em mim...**

**Ao meu namorado pela compreensão, apoio e força...**

**Aos meus amigos pela dedicação, companhia, amizade, atenção e  
ajuda, de longe ou de perto, sempre presentes...**

**A todos que estiveram presentes nessa etapa da minha jornada,  
cada um contribuindo de uma forma especial para que essa  
conquista fosse possível.**





## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que sem ele nada seria possível.

Aos meus pais que me deram todo apoio, carinho e atenção dentre tantas outras coisas que me motivaram a sempre seguir em frente.

Ao Professor Orientador Dachamir Hotza, por seu incentivo, orientação e dedicação na realização deste trabalho.

Ao Professor João Batista Rodrigues Neto, coorientador, pela ajuda, apoio e contribuições.

Ao Professor Rolf Janssen (TUHH, Hamburgo, Alemanha), pela grande atenção e importante contribuição para o desenvolvimento desse trabalho.

À empresa Alcoa Alumínio S.A – pela doação do pó de alumina usado como matéria prima.

Ao Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos – PROFI (EQA/UFSC) e ao Prof. Dr. João Borges Laurindo que disponibilizou os equipamentos para ensaios de tração, e em especial às alunas Jaqueline e Ana pela ajuda e amizade.

Ao Eng. Edson Basto do Laboratório de Propriedades Mecânicas (EMC/UFSC), pelo auxílio com os ensaios de flexão.

Ao INCT Catálise (QMC/UFSC) pela análise de BET, em especial ao Cassini pelo auxílio e amizade.

Ao VITROCER (EMC/UFSC) por disponibilizar os fornos, em especial às alunas Graziela, Verônica e Tatiana, pela ajuda, apoio e amizade.

Ao Laboratório de Materiais – LabMAT (EMC/UFSC) por disponibilizar o Picnômetro, em especial ao aluno Luiz, pela ajuda e amizade.

Ao Laboratório de Combustão e Engenharias de Sistemas – LabCET (EMC/UFSC) por disponibilizar o forno de alta temperatura, fundamental para esse trabalho.

Ao POLICOM (EMC/UFSC), especialmente ao Professor Guilherme e à Claudia pelas análises de TGA-FTIR e pela ajuda.

Ao Laboratório de Caracterização Microestrutural – LCM (EMC/UFSC) pelas análises de MEV, em especial às alunas Misleine e Julia pelo auxílio e atenção.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – LCME (UFSC), pelas análises de MEV.

Ao Laboratório de Controle de Processos – LCP (EQA/UFSC) pelas análises de Distribuição do Tamanho de Partícula e Potencial Zeta.

Aos amigos do CERMAT, que sempre me ajudaram ao longo do caminho, cada um contribuindo de uma maneira especial, principalmente a Priscila, Mariana, Ana Maria, Jaime, Diego, Davi, Cabral, Rafael, Daniel, Jefferson e Rafaela pela contribuição ao trabalho e pela grande amizade.

Aos meus grandes amigos da Química que sempre me apoiaram e me incentivaram a correr atrás dos meus objetivos, em especial a Tainá, David, Daniel, Joanna, Danilo, Taísa, Guilherme, Douglas, Luanda, Clarice, Eduardo, Andressa e todos os outros que sempre foram de grande importância na minha vida.

Ao meu namorado pela atenção, carinho e compreensão pelas tantas horas de trabalho intenso.

Aos meus amigos que mesmo distantes estiveram sempre por perto, por sua amizade, apoio e motivação.

À Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, e seus colaboradores, que direta ou indiretamente contribuíram para o aprendizado e desenvolvimento desse trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PGMAT, coordenadores, professores e colaboradores.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pelo apoio financeiro e concessão de bolsa de mestrado.

Ao BRAGECRIM, pela disponibilidade de recursos financeiros.

**“Há uma força motriz mais poderosa que o vapor, a  
eletricidade e a energia atômica: a vontade!”“**

**Albert Einstein**



## RESUMO

Compósitos de matriz cerâmica têm sido desenvolvidos para superar a fragilidade intrínseca e a falta de confiabilidade da cerâmica monolítica. Dentre suas principais vantagens está o aumento da resistência mecânica do material. Esse trabalho visou desenvolver um compósito de alumina reforçado com fibras policristalinas de alumina para melhorar as propriedades mecânicas do produto, utilizando o meio aquoso, que substitui o uso de solventes orgânicos tóxicos e inflamáveis. A técnica utilizada foi a colagem de fitas (*tape casting*), que além de ter confiabilidade e baixo custo, permite se produzir fitas de espessura fina e de grande área superficial, oferecendo resistência e flexibilidade. Nesse trabalho, o pó de alumina foi caracterizado, e produziu-se uma suspensão otimizada através de um estudo reológico, cuja formulação final foi de 50% de sólidos. A suspensão apresentou um comportamento pseudoplástico e um alto valor de tixotropia. Foram testados vários métodos de separação e processamento das fibras, sendo mais eficiente o espalhamento através de um suporte, especialmente desenvolvido para esse fim. Definiram-se os parâmetros para o processo de colagem, como espaço entre as lâminas de 350 $\mu$ m e velocidade de colagem de 12 cm/min. As fitas foram termoprensadas a 65 °C e 30 MPa. Os ensaios mecânicos de tração mostraram um aumento significativo da resistência mecânica quando houve presença de fibras e dependendo da orientação destas. Por fim, os tapes foram pré-sinterizados e sinterizados respectivamente a 1150 e 1600 °C. Ensaio flexão a três pontos confirmaram que as fibras aumentam significativamente a resistência mecânica dos tapes, atingindo o objetivo desse trabalho.

**Palavras - chave:** Tape Casting, Alumina, Fibras, Compósitos, Resistência Mecânica.



## ABSTRACT

Ceramic matrix composites have been developed to overcome the intrinsic fragility and unreliability of monolithic ceramics. Among its main advantages is the increased mechanical strength of the material. This work aimed to develop an alumina composite reinforced with polycrystalline alumina fibers to increase the mechanical properties of the product, using the aqueous system, replacing the use of toxic and flammable organic solvents. The forming technique used was tape casting, which in addition to reliability and low cost, enables to make thin tapes and tapes with large surface area, providing strength and flexibility. In this work, the alumina powder was characterized and a suspension was optimized through a rheological study, whose final formulation was 50% solids. The suspension showed a pseudoplastic behavior and a high value of thixotropy. Several methods for separation and processing of the fibers were tested and a scattering using a specially designed support was the most efficient option. The parameters for the tape casting process were: gap between the blades of 350 $\mu$ m and casting speed of 12 cm/min. The tapes were thermopressed at 65 °C and 30 MPa. The tensile test showed a significant increase of the mechanical resistance that was present with fibers and an even greater depending on their orientation. Finally, the tapes were pre-sintered and sintered at 1150 and 1600°C, respectively. Three-point bending confirmed that the fibers significantly enhance the mechanical strength of the tapes, reaching the goal of this work.

**Keywords:** Tape Casting, Alumina, Fibers, Composites, Mechanical Strength.





## ÍNDICE DE FIGURAS E TABELAS

<i>Figura 1: Esquema de compósitos que consiste em três divisões principais e suas respectivas subdivisões. (Fonte: CALLISTER, 2000).</i>	6
<i>Figura 2: Principais rotas de processamento para a síntese de alumina (Fonte: EL-NADJAR; BONNE, 2012).</i>	8
<i>Figura 3: Tensão e deformação de ruptura em relação à razão ligante/plastificante.(Fonte: HOTZA, 1997).</i>	13
<i>Figura 4: Esquema da dupla camada em uma superfície de carga positiva. (Fonte: HOTZA, 1997).</i>	15
<i>Figura 5: Mecanismo de estabilização estérica.(Fonte: HOTZA, 1997).</i>	16
<i>Figura 6: Diferentes modelos de escoamento. (Fonte: HOTZA, 1997).</i>	18
<i>Figura 7: Curvas de fluxo e de viscosidade para fluidos newtonianos e não newtonianos.</i>	19
<i>Figura 8: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para HEC 2%, com diferentes massas moleculares, a 25°C. (Fonte: HOTZA, 1997).</i>	20
<i>Figura 9: Propriedades reológicas de suspensões cerâmicas: Pseudoplasticidade e Tixotropia. (Fonte: YAO; TAN et al., 2006).</i>	21
<i>Figura 10: Fluxograma das etapas fundamentais do processo de tape casting. (Fonte: HOTZA, 1997).</i>	25
<i>Figura 11: Equipamento de processamento contínuo de colagem de folhas cerâmicas. (Fonte: HOTZA, 1997).</i>	26
<i>Figura 12: Sistema de lâminas niveladoras que determinam a espessura dos tapes.(Fonte: HOTZA, 1997).</i>	26
<i>Figura 13: Fotografia do pó de alumina utilizado nesse trabalho.</i>	27
<i>Figura 14: Comportamento de uma suspensão para tape casting.(Fonte: TOK; BOEY; LAM, 2000).</i>	32
<i>Figura 15: Gráfico típico de tixotropia.</i>	33
<i>Figura 16: Equipamento de Tape Casting.</i>	34
<i>Figura 17: Fibras de alumina em forma de malha.</i>	38
<i>Figura 18: Fibras divididas em filamentos.</i>	38
<i>Figura 19: Suspensão em processo de moagem no moinho de bolas.</i>	39
<i>Figura 20: Equipamento de Ultra-Som, durante processamentos das fibras em suspensão aquosa.</i>	40
<i>Figura 21: Agitador Magnético durante o processo de separação das fibras em uma solução aquosa.</i>	40
<i>Figura 22: Suporte criado para um espalhamento de fibras eficiente e com reprodutibilidade seguindo um padrão.</i>	41
<i>Figura 23: Esquema de como o suporte é posicionado no equipamento de tape casting.</i>	42
<i>Figura 24: Tape em dimensões 110 × 30 mm cortados antes da termoprensagem.</i>	44

<i>Figura 25: Termoprensa utilizada nesse trabalho.</i>	44
<i>Figura 26: Equipamento de ensaios de tração e software de leitura de resultados.</i>	46
<i>Figura 27: Esquema de tração em um material.</i>	46
<i>Figura 28: Esquema da orientação das fibras no tape. A) Orientação paralela à colagem. B) Orientação perpendicular à colagem.</i>	49
<i>Figura 29: Amostras cortadas em dimensões 5 x 50 mm, para a realização dos ensaios de flexão. As espessuras variaram entre 220 e 310 <math>\mu\text{m}</math>.</i>	50
<i>Figura 30: Equipamento utilizado para os ensaios de flexão.</i>	51
<i>Figura 31: Esquema de ensaio de flexão com as variáveis utilizadas no cálculo da resistência a flexão</i>	52
<i>Figura 32: Distribuição e tamanho médio de partículas.</i>	54
<i>Figura 33: Análise do potencial zeta do pó de alumina com seu respectivo ponto isoelétrico.</i>	56
<i>Figura 34: Micrografia do pó de alumina com aumento de 1000<math>\times</math>.</i>	57
<i>Figura 35: Micrografia do pó de alumina com aumento de 3000<math>\times</math>.</i>	58
<i>Figura 36: Micrografia do pó de alumina com aumento de 10000<math>\times</math>.</i>	58
<i>Figura 37: Tensão de Cisalhamento (Pa) vs. Taxa de Cisalhamento (<math>\text{s}^{-1}</math>).</i>	61
<i>Figura 38: Viscosidade (Pa.s) vs. Taxa de Cisalhamento (<math>\text{s}^{-1}</math>)</i>	62
<i>Figura 39: Tensão de Cisalhamento (Pa) e Viscosidade (Pa.s) vs. Taxa de Cisalhamento (<math>\text{s}^{-1}</math>).</i>	63
<i>Figura 40: Viscosidade (Pa.s) e Tensão de Cisalhamento (Pa) vs. Taxa de Cisalhamento (<math>\text{s}^{-1}</math>) com valores experimentais e valores ajustados segundo o modelo de Herschel-Bulkley.</i>	64
<i>Figura 41: Espessura da fita a verde obtida em velocidades de colagem diferentes para três diferentes lacunas entra as lâminas.(Fonte: TOK; BOEY; KHOR, 1999).</i>	65
<i>Figura 42: Espessura da fita a verde obtida por diferentes lacunas entre as lâminas para três velocidades diferentes de colagem.(Fonte: TOK; BOEY; KHOR, 1999).</i>	66
<i>Figura 43: Tape secando à temperatura ambiente no equipamento de tape casting.</i>	67
<i>Figura 44: Tapes produzidos durante o processo de otimização da suspensão.</i>	68
<i>Figura 45: Tape produzido com a formulação final determinada nesse trabalho.</i>	69
<i>Figura 46: Tape com um fácil descolamento do Mylar.</i>	69
<i>Figura 47: Fibras vistas por microscopia ótica com um aumento de 50<math>\times</math>.</i>	70
<i>Figura 48: Fibras vistas por microscopia ótica com um aumento de 100<math>\times</math>.</i>	70
<i>Figura 49: Análise de TGA-FTIR das fibras.</i>	71
<i>Figura 50: Gráfico resultante da análise de TGA das fibras.</i>	72
<i>Figura 51: Fotografia das fibras processadas através de Ultra-Som.</i>	73

<i>Figura 52: Fibras processadas através de agitação magnética, com formação de pequenos aglomerados.....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 53: Micrografia das fibras com um aumento de 50×. ....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 54: Micrografia das fibras com um aumento de 250×, com estimativa dos diâmetros de algumas fibras. ....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 55: Micrografia das fibras com um aumento de 2000×, com estimativa do diâmetro da fibra. ....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 56: Análise química das fibras (EDS). ....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 57: Micrografia do tape sem fibras, na superfície, com aumento de 500×.....</i>	<i>78</i>
<i>Figura 58: Micrografia do tape sem fibras, na superfície, com aumento de 1000×.....</i>	<i>78</i>
<i>Figura 59: Micrografia do tape sem fibras, na fratura, com aumento de 500×.....</i>	<i>79</i>
<i>Figura 60: Micrografia do tape sem fibras, na fratura, com aumento de 1000×.....</i>	<i>79</i>
<i>Figura 61: Gráfico resultante da análise de TGA-FTIR do tape sem fibras. ....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 62: Análise de TGA do tape sem fibras. ....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 63: Micrografia do tape com fibras processadas por agitação magnética, na superfície, com aumento de 500×.....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 64: Micrografia do tape com fibras processadas por agitação magnética, na superfície, com aumento de 1000×.....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 65: Micrografia do tape com fibras processadas por agitação magnética, na fratura, com aumento de 500×. ....</i>	<i>83</i>
<i>Figura 66: Micrografia do tape com fibras processadas por agitação magnética, na fratura, com aumento de 1000×. ....</i>	<i>83</i>
<i>Figura 67: Análise de TGA-FTIR do tape com fibras processadas por agitação magnética. ....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 68: Análise de TGA do tape com fibras processadas por agitação magnética. ....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 69: Micrografia do tape com fibras processadas por Espalhamento Através De Um Suporte, na superfície, com aumento de 400×. ....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 70: Micrografia do tape com fibras processadas por Espalhamento Através De Um Suporte, na superfície, com aumento de 1000×. ....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 71: Micrografia do tape com fibras processadas por espalhamento através de um suporte, na fratura, com aumento de 200×. ....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 72: Micrografia do tape com fibras processadas por espalhamento através de um suporte, na fratura, com aumento de 400×. ....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 73: Micrografia do tape com fibras processadas por espalhamento através de um suporte, na fratura, com aumento de 1000×. ....</i>	<i>88</i>

<i>Figura 74: Micrografia do tape com fibras processadas por espalhamento através de um suporte, na fratura, com aumento de 1000x, com o diâmetro de algumas fibras.</i>	89
<i>Figura 75: Análise de TGA-FTIR do tape com fibras processadas por espalhamento através de um suporte.</i>	90
<i>Figura 76: Análise de TGA do tape com fibras processadas por espalhamento através de um suporte.</i>	91
<i>Figura 77: Análise química do tape com fibras processadas por espalhamento através de um suporte (EDS).</i>	92
<i>Figura 78: Gráfico do módulo de Young versus Composição dos tapes em relação às fibras.</i>	95
<i>Figura 79: Tipo de ruptura de um tape com fibras.</i>	96
<i>Figura 80: Ruptura de um tape com fibras.</i>	96
<i>Figura 81: Ruptura de um tape com fibras.</i>	96
<i>Figura 82: Ruptura de um tape com fibras.</i>	97
<i>Figura 83: Ruptura típica um tape sem fibras.</i>	97
<i>Figura 84: Ciclo de pré-sinterização dos tapes.</i>	98
<i>Figura 85: Ciclo de sinterização dos tapes.</i>	99
<i>Figura 86: Micrografia do tape sinterizado, sem fibras, na superfície e com aumento de 500x.</i>	100
<i>Figura 87: Micrografia do tape sinterizado, sem fibras, na superfície e com aumento de 1000x.</i>	100
<i>Figura 88: Micrografia do tape sinterizado, sem fibras, na fratura e com aumento de 500x.</i>	101
<i>Figura 89: Micrografia do tape sinterizado, sem fibras, na superfície e com aumento de 1000x.</i>	101
<i>Figura 90: Micrografia do tape sinterizado, com fibras processadas pelo espalhamento através de um suporte, na superfície e com aumento de 500x.</i>	102
<i>Figura 91: Micrografia do tape sinterizado, com fibras processadas pelo espalhamento através de um suporte, na superfície, com aumento de 500x e diâmetro de algumas fibras estimado.</i>	102
<i>Figura 92: Micrografia do tape sinterizado, com fibras processadas pelo espalhamento através de um suporte, na superfície e com aumento de 1000x.</i>	103
<i>Figura 93: Micrografia do tape sinterizado, com fibras processadas pelo espalhamento através de um suporte, na superfície e com aumento de 2000x.</i>	103
<i>Figura 94: Micrografia do tape sinterizado, com fibras processadas pelo espalhamento através de um suporte, na superfície e com aumento de 2000x.</i>	104

<i>Figura 95: Micrografia do tape sinterizado, com fibras processadas pelo espalhamento através de um suporte, na fratura e com aumento de 200x.</i>	104
<i>Figura 96: Micrografia do tape sinterizado, com fibras processadas pelo espalhamento através de um suporte, na fratura e com aumento de 500x.</i>	105
<i>Figura 97: Micrografia do tape sinterizado, com fibras processadas pelo espalhamento através de um suporte, na fratura e com aumento de 1000x.</i>	105
<i>Figura 98: Ensaio de flexão na composição de menor resistência mecânica, SSS.</i>	107
<i>Figura 99: Ensaio de flexão na composição de maior resistência mecânica, CCC I -- I.</i>	107
 <i>Tabela 1: Propriedades da Alumina.(Fonte: ACCHAR; SEGADÃES, 2009).</i>	8
<i>Tabela 2: Propriedades mecânicas da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produzida por tape casting...</i>	9
<i>Tabela 3: Aspectos de solventes aquosos e orgânicos. (Fonte: REED, 1995).</i>	10
<i>Tabela 4: Formulação de suspensões de alumina. (Fonte: HEUNISCH; DELLERT; ROOSEN, 2010).</i>	30
<i>Tabela 5: Características das fibras de alumina, respectivamente, resistência à tração, Módulo de Young, composição química, densidade e temperatura de decomposição. (Fonte: SORO; SMITH; GAULT, 2007).</i>	37
<i>Tabela 6: Combinações possíveis entre tapes com duas ou três camadas, sem fibras e com fibras e em ambas as orientações das fibras em cada camada.</i>	45
<i>Tabela 7: Composições de tapes submetidos aos ensaios mecânicos de tração.</i>	45
<i>Tabela 8: Combinações possíveis entre tapes com três camadas, sem fibras e com fibras e em ambas as orientações das fibras em cada camada.</i>	49
<i>Tabela 9: Valores de tamanhos de partículas fornecidos pelo fabricante.</i>	54
<i>Tabela 10: Formulação final das suspensões de alumina utilizada nesse trabalho.</i>	59
<i>Tabela 11: Média do Módulo de Young medido nos tapes de cada composição.</i>	93
<i>Tabela 12: Média do Módulo de Young medido nos tapes de cada composição.</i>	94
<i>Tabela 13: Média do Módulo de Young medido nos tapes de cada composição.</i>	94
<i>Tabela 14: Média do Módulo de Young medido nos tapes de cada composição.</i>	94

<i>Tabela 15: Tabela de valores de resistência à flexão da alumina.(Fonte: APHOLT; BINDL et al., 2001).</i> .....	108
<i>Tabela 16: Resultado dos ensaios de flexão.</i> .....	109

## ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Área
b	Largura
C:	Camada de tapes com fibras
<i>e</i>	Espessura
F	Força de ruptura (Força máxima)
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
h	Espessura, altura
IV	Infravermelho
L	Comprimento
$L_f$	Altura da amostra sinterizada
$L_i$	Altura da amostra a verde
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
$R_t$	Retração térmica linear
S:	Camada de tape sem fibras
TGA	Análise Termogravimétrica

### Letras Gregas

$\rho$	Densidade
$\gamma$	Taxa de cisalhamento
$\tau$	Tensão de cisalhamento
$\eta$	Viscosidade





## SUMÁRIO

<b>ABSTRACT .....</b>	<b>ix</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS E TABELAS .....</b>	<b>xi</b>
<b>ABREVIATURAS E SIGLAS.....</b>	<b>xvii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>3</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>4</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>5</b>
<b>3.1. Compósitos.....</b>	<b>5</b>
<b>3.2. Alumina.....</b>	<b>7</b>
<b>3.3. Formulação da suspensão.....</b>	<b>9</b>
3.3.1. Pós cerâmicos .....	9
3.3.2. Solventes .....	9
3.3.3. Ligantes .....	11
3.3.4. Dispersantes .....	12
3.3.5. Plastificantes .....	12
<b>3.4. Estabilização da suspensão.....</b>	<b>14</b>
3.4.1. Estabilização eletrostática .....	14
3.4.2. Estabilização estérica .....	15
3.4.3. Estabilização eletroestérica .....	16
<b>3.5. Reologia da suspensão .....</b>	<b>16</b>
<b>3.6. Tape casting (colagem de fitas) .....</b>	<b>22</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>27</b>
<b>4.1. Processamento e caracterização do pó.....</b>	<b>27</b>
4.1.1. Distribuição de tamanho de partículas .....	27
4.1.2. Potencial zeta .....	28
4.1.3. Área superficial .....	28
4.1.4. Densidade do pó.....	28
4.1.5. Microscopia eletrônica de varredura .....	29
4.1.6. Processamento do pó.....	29
<b>4.2. Produção e reologia de suspensões .....</b>	<b>29</b>
4.2.1. Produção da suspensão .....	29

4.2.2.	Análise reológica .....	32
<b>4.3.</b>	<b>Produção de tapes e compósitos .....</b>	<b>34</b>
4.3.1.	Processamento de fibras de alumina .....	36
4.3.2.	Caracterização das fibras .....	37
4.3.3.	Processamento das fibras .....	37
<b>4.4.</b>	<b>Termoprensagem e caracterização dos tapes a verde .....</b>	<b>42</b>
4.4.1.	Caracterização dos tapes a verde .....	42
4.4.2.	Termoprensagem .....	42
4.4.3.	Ensaio mecânicos de tração .....	45
<b>4.5.</b>	<b>Sinterização e caracterização dos tapes sinterizados .....</b>	<b>46</b>
4.5.1.	Sinterização .....	46
4.5.2.	Caracterização dos tapes sinterizados .....	47
4.5.3.	Densidade .....	48
4.5.4.	Retração térmica linear .....	48
4.5.5.	Ensaio mecânicos de flexão a três pontos .....	49
<b>4.6.</b>	<b>Aspectos de segurança .....</b>	<b>52</b>
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>54</b>
<b>5.1.</b>	<b>Caracterização e processamento do pó .....</b>	<b>54</b>
5.1.1.	Distribuição de tamanho de partículas .....	54
5.1.2.	Potencial zeta .....	55
5.1.3.	Área superficial .....	56
5.1.4.	Densidade do pó .....	57
5.1.1.	Análise microestrutural .....	57
<b>5.2.</b>	<b>Produção e caracterização da suspensão .....</b>	<b>59</b>
5.2.1.	Produção da Suspensão .....	59
5.2.1.	Análise Reológica .....	60
<b>5.3.</b>	<b>Caracterização das fibras e tapes .....</b>	<b>65</b>
5.3.1.	Fibras de alumina .....	70
5.3.1.1.	Caracterização das fibras .....	70
5.3.1.2.	Processamento das fibras .....	72
5.3.2.	Tapes a verde .....	78
5.3.2.1.	Caracterização dos tapes a verde .....	78
5.3.2.2.	Termoprensagem .....	93
5.3.2.3.	Ensaio mecânicos de tração .....	93
5.3.3.	Tapes sinterizados .....	97
5.3.3.1.	Sinterização .....	97
5.3.3.2.	Caracterização dos tapes sinterizados .....	99
5.3.3.3.	Densidade .....	106

5.3.3.4.	Retração térmica linear .....	106
5.3.3.5.	Ensaio mecânico de flexão a três pontos .....	106
<b>6.</b>	<b><i>CONSIDERAÇÕES FINAIS</i></b> .....	<b>110</b>
<b>7.</b>	<b><i>CONCLUSÃO</i></b> .....	<b>111</b>
<b>8.</b>	<b><i>REFERÊNCIAS</i></b> .....	<b>112</b>



## 1. INTRODUÇÃO

Com o avanço tecnológico, as características exigidas aos materiais sofreram alterações. O desenvolvimento de novos materiais levou ao aparecimento de materiais compósitos capazes de corresponder às novas exigências.

A aplicação de materiais compósitos vai desde simples artigos utilizados no dia a dia, como artigos esportivos, até aplicações para indústrias de ponta, como aeronáutica, aeroespacial e automobilística, além de estruturas como pontes, passarelas, edificações.

Compósitos de matriz cerâmica (CMC) têm sido desenvolvidos para superar a fragilidade intrínseca e falta de confiabilidade da cerâmica monolítica. Suas principais vantagens incluem a capacidade de suportar maior temperatura, menor densidade, maior resistência à corrosão e adequada tolerância a danos. Sistemas de materiais compósitos são altamente confiáveis em uma ampla gama de aplicações avançadas tecnologicamente.

O uso da matriz de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) diminui os custos do produto, uma vez que o óxido de alumínio é uma matéria prima de baixo custo e fácil de ser encontrada. A inclusão de fibras como material de reforço melhora as propriedades do produto final, por efeito de mecanismos de tenacificação, elevando a resistência à fratura.

O processo de colagem de fita é um método econômico para produzir filmes cerâmicos finos e planos, tais como substratos, capacitores, atuadores piezoelétricos, sensores, etc (BITTERLICH et al., 2002). A alta confiabilidade da técnica de colagem de fitas (*tape casting*) permite uma garantia de qualidade em filmes de espessura fina e grande área superficial, oferecendo resistência e flexibilidade.

Nos dias atuais há uma grande preocupação com o meio ambiente, e a grande motivação do trabalho é a utilização de um meio aquoso. Em comparação com solventes orgânicos, sistemas à base de água têm a vantagem de baixa toxicidade e segurança ambiental (BITTERLICH et al., 2002).

## 2. OBJETIVOS

O objetivo principal dessa pesquisa é a fabricação e caracterização de compósitos de matriz cerâmica reforçados com fibras de baixo custo e técnicas confiáveis de processamento. A alumina servirá tanto como matriz quanto elemento de reforço, sob a forma de fibras policristalinas.

Os objetivos específicos foram

- Processar e caracterizar o pó de alumina de modo a otimizar uma suspensão em meio aquoso para a técnica de colagem de fitas
- Desenvolver o método de incorporação de fibras de alumina na matriz, variando parâmetros de estrutura e processamento das mesmas
- Caracterizar o produto a verde e final, relacionando propriedades ao processamento e estrutura.

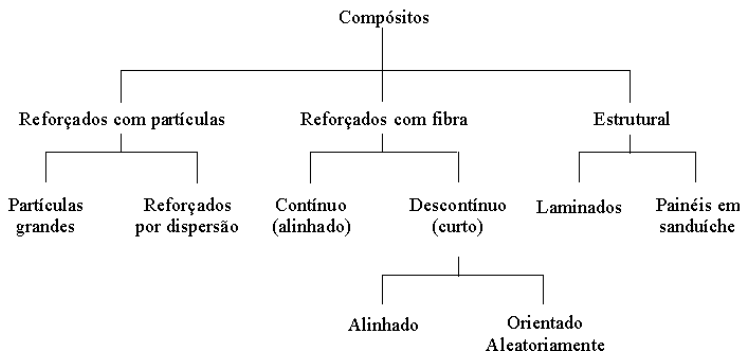
### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. *Compósitos*

Os materiais compósitos são constituídos por uma mistura de fases macrocomponentes compostas de materiais diferentes sob pontos de vista de composição química e forma. Os principais macrocomponentes são fibras, partículas, lâminas, escamas e elementos de reforço (CLAUSSEN, 1975). Os principais materiais de matriz são polímeros, metais e cerâmicas.

Muitos materiais compósitos são compostos por apenas duas fases: uma é chamada de matriz, que é contínua e envolve a outra fase, chamada frequentemente de fase dispersa. As propriedades dos compósitos são uma função das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa (CALLISTER, 2000).

A Figura 1 mostra um esquema de compósitos que consiste em três divisões principais, que são os compósitos reforçados com partículas, os compósitos reforçados com fibras e os compósitos estruturais; ainda existem pelo menos duas subdivisões para cada uma delas. A fase dispersa para os compósitos reforçados com partículas têm eixos iguais; para os compósitos reforçados com fibras, a fase dispersa tem a geometria de uma fibra (isto é, uma grande razão entre o comprimento e o diâmetro). Os compósitos estruturais são combinações de compósitos e materiais homogêneos. (CALLISTER, 2000).



*Figura 1: Esquema de compósitos que consiste em três divisões principais e suas respectivas subdivisões. (Fonte: CALLISTER, 2000).*

A matriz é importante para proporcionar a resistência final de um compósito, distribuindo e transferindo as tensões para a carga, ligando as cargas entre si, e protegendo a superfície da carga. No que diz respeito à matriz, vários fatores têm de ser tomados em conta como propriedades mecânicas (resistência à tração à compressão e ao impacto), coeficiente de expansão térmica, resistência térmica, temperatura de trabalho, temperatura de fusão, cristalinidade e resistência à fadiga.

O reforço ou enchimento proporciona propriedades como alta resistência mecânica e elevado módulo de elasticidade. Como reforço, é muito comum a introdução de partículas, fibras ou *whiskers*. Assim, obtém-se uma melhora em aspectos como resistência à fratura, resistência à choques térmicos e fluência a alta temperatura. Os produtos respectivos têm aplicações, por exemplo, em ferramentas de corte para usinagem de ligas metálicas duras.

Dentre inúmeras características dos materiais compósitos, a possibilidade de obtenção de propriedades específicas como resistência, alta rigidez, expansão térmica e eletromagnetismo são consideradas importantes, tendo em vista que seria impossível obter tais

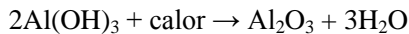


características fazendo-se uso de um dos componentes individualmente (KELLY, 1988).

### 3.2. Alumina

O óxido de alumínio ou alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é um composto químico de alumínio e oxigênio. A alumina é uma matéria prima sintética, obtida a partir da bauxita, o principal minério de alumínio. Industrialmente, a bauxita é beneficiada através do processo Bayer para formar o óxido, o qual pode ser convertido posteriormente em alumínio metálico pelo processo Hall-Hérout. (REED, 1995).

A bauxita é constituída por  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , e  $\text{SiO}_2$ . Através do processo Bayer, forma-se  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$  pela lixiviação da bauxita em  $\text{NaOH}$ . O  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  não é solúvel. O  $\text{SiO}_2$  dissolve-se como silicato  $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$ . Após filtrado, o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é retirado. Quando o líquido proveniente do Método Bayer se resfria, o  $\text{Al}(\text{OH})_3$  precipita, enquanto o silicato continua em suspensão. Então:



Como produto final tem-se  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

As principais rotas de processamento para a síntese de alumina podem ser vistas na Figura 2 (EL-NADJAR; BONNE, 2012).

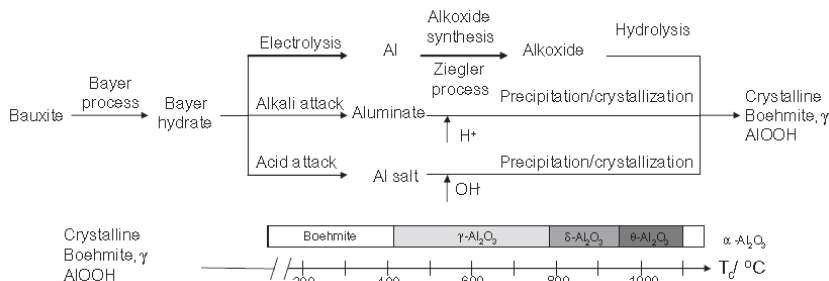


Figura 2: Principais rotas de processamento para a síntese de alumina (Fonte: EL-NADJAR; BONNE, 2012).

A alumina é um excelente isolador térmico e elétrico. Em sua forma cristalina, chamada coríndon, tem dureza suficiente para ser empregada como abrasivo e como componente de ferramentas de corte (HANDBOOK, 2002).

A alumina está entre os materiais mais resistentes a altas temperaturas assim como também apresenta uma alta resistência ao desgaste, à corrosão e possui baixo custo. Seu baixo coeficiente de condutividade térmica faz com que a resistência ao choque térmico não seja tão eficiente (WOOD; HARRIS, 2008).

Algumas propriedades da alumina como módulo de elasticidade, dureza, tenacidade à fratura e coeficiente de expansão térmica são dadas na Tabela 1 (ACCHAR; SEGADÃES, 2009).

	Módulo de Elasticidade [GPa]	Dureza [GPa]	Tenacidade à fratura [MPa m <sup>1/2</sup> ]	Coeficiente de Expansão Térmica [x10 <sup>6</sup> /°C]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300-400	18-20	2-4	4-9

Tabela 1: Propriedades da Alumina.(Fonte: ACCHAR; SEGADÃES, 2009).

De modo a comparar as propriedades mecânicas da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparada com solvente aquoso e com não-aquoso (orgânico), foram feitos tapes com esses dois meios. A Tabela 2 mostra as propriedades mecânicas da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, resistência à flexão, tenacidade à fratura e densidade relativa, em solventes não aquosos e aquosos respectivamente. As amostras preparadas em meio aquoso mostraram

resultados superiores aos do meio não aquoso (ZENG; JIANG; GREIL, 2000).

Temperatura (°C)	Resistência à flexão(MPa)		Tenacidade à fratura (MPa m <sup>1/2</sup> )		Densidade relativa (%)	
	Não-aquoso	Aquoso	Não-aquoso	Aquoso	Não-aquoso	Aquoso
1600	345	459	3,71	5,14	96,1	97,8
1650	366	477	3,87	5,75	96,7	98,8
1700	394	435	3,94	4,87	97,2	99,6
1750	407	---	4,59	---	98,7	---

*Tabela 2: Propriedades mecânicas da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produzida por tape casting em solventes não aquosos e aquosos respectivamente.(Fonte: ZENG; JIANG; GREIL, 2000).*

### 3.3. Formulação da suspensão

As características da barbotina são naturalmente determinadas pelas propriedades de seus constituintes (matriz cerâmica, solvente, dispersante, ligante e plastificante) e da interação entre eles (HOTZA, 1997).

#### 3.3.1. Pós cerâmicos

A quantidade de pó cerâmico na barbotina varia em geral de 40 a 50% em massa. Os parâmetros importantes que devem ser controlados num pó cerâmico usado na colagem de folhas são o tamanho médio de partícula e sua distribuição, a área superficial e o nível de impurezas (HOTZA,1997).

#### 3.3.2. Solventes

Os solventes são usados na colagem de folhas para dissolver os componentes orgânicos adicionados à barbotina (dispersantes, ligantes e

plastificantes). Eles devem ser quimicamente inertes em relação aos pós cerâmicos utilizados, ter um baixo ponto de ebulição (termólise a temperaturas mais baixas) e uma baixa viscosidade (melhor escoamento na colagem) (HOTZA,1997).

Os solventes são basicamente divididos em aquosos e orgânicos, a Tabela 3 compara alguns aspectos desses solventes (REED, 1995).

Sistema	Polaridade	Molhabilidade	Aspectos Ambientais
Aquosos	Alta ( $\uparrow \epsilon$ )	Baixa ( $\gamma_{LV} \uparrow$ )	Não-inflamável, não-tóxico
Orgânicos	Baixa ( $\downarrow \epsilon$ )	Alta ( $\gamma_{LV} \downarrow$ )	Inflamável, tóxico

*Tabela 3: Aspectos de solventes aquosos e orgânicos. (Fonte: REED, 1995).*

A principal função do solvente é permitir que o pó seja desaglomerado e disperso. Outra propriedade do solvente importante é a tensão superficial, que efetua molhabilidade e deslizamento da suspensão sobre fita (*mylar*). Os solventes orgânicos, entre os quais podemos citar alcoóis ou cetonas, têm uma baixa viscosidade, baixa tensão superficial, ponto de ebulição baixo e alta pressão de vapor, assim a evaporação é muito mais fácil, no entanto, são também inflamáveis e tóxicos, e causam grande preocupação ambiental, por isso há vantagens em se usar sistemas aquosos, também há uma vantagem econômica (GREENWOOD; RONCARI; GALASSI, 1997); (EL HAFIANE; SMITH et al., 2012).

A volatilidade, a toxicidade, e o custo dos solventes orgânicos levaram a um crescente interesse em colagem de fita com solventes à base de água. Embora o uso de solventes aquosos pudesse eliminar estes problemas, existem dificuldades no processo, tais como baixa força de ligantes solúveis em água, a taxa de secagem lenta das fitas coladas, e a aglomeração do pó devido às ligações de hidrogênio. Isso requer uma cuidadosa seleção de aditivos para a suspensão juntamente com um controle preciso de parâmetros de processamento das fitas. Os três tipos de ligantes solúveis em água que têm sido frequentemente

utilizados na colagem de fita de base aquosa são celulose, acrilato e vinil (KIM; PARK; LEE, 2005).

### **3.3.3. Ligantes**

Os ligantes são adicionados a barbotinas para se obter uma folha cerâmica com resistência mecânica a verde suficiente para permitir sua manipulação e armazenagem nas etapas de processos subsequentes. Eles são constituídos por polímeros que adsorvem na superfície de partículas sólidas e asseguram uma ponte entre as mesmas, que resultam numa adesão forte depois da evaporação do solvente. Esses ligantes devem ser compatíveis com o sistema, auxiliar a estabilização, atuar como lubrificante entre as partículas, se decompor a baixas temperaturas (facilidade na eliminação, geralmente por meio de pirólise), sem deixar resíduos, e ser efetivos a baixas concentrações (HOTZA, 1997); (EL HAFIANE; SMITH et al., 2012).

O aglutinante (ligante) também melhora a molhabilidade e sedimentação através de um aumento da viscosidade, ele não deve ter nenhuma interferência com o ar ou solvente, ter um elevado peso molecular, o que é vantajoso para uma boa resistência e tenacidade, e ter uma transição vítrea à baixa temperatura. O aglutinante não deve aderir à superfície de colagem (GREENWOOD; RONCARI; GALASSI, 1997).

Ligantes à base de água estão sendo comumente utilizados para a colagem de fita de materiais cerâmicos como um resultado de um esforço para reduzir o impacto ambiental; os ligantes de látex são usados com sucesso, quando utilizados como ligantes para colagem de fita, em um grande número de sistemas. A principal vantagem de ligantes de látex serem mais solúveis em água deve-se ao fato de que eles têm um alto conteúdo polimérico e uma razoavelmente baixa viscosidade, o que torna possível a utilização de fitas com alto teor de carga de sólidos e, assim, um curto período de tempo de secagem (KRISTOFFERSSON; LAPASIN; GALASSI, 1998).

### **3.3.4. Dispersantes**

O constituinte seguinte importante para colagem de fita é o dispersante. É necessário obter um dispersante com boa desaglomeração e dispersão das partículas sólidas no solvente, para estabilizar as suspensões com uma alta porcentagem de sólidos. Uma dispersão estável conduz a um empacotamento denso e a uma microestrutura homogênea (EL HAFIANE; SMITH et al., 2012).

A interação repulsiva entre as partículas é provida por meio de mecanismos eletrostáticos e/ou estéricos, dependendo das características físico-químicas dos dispersantes adicionados. Deve-se usar tanto quanto possível uma pequena concentração de dispersante (por exemplo, cerca de 3 mL de dispersante por 100 g de pó cerâmico), já que este tem que ser eliminado na termólise, sem deixar resíduos no corpo sinterizado. Há um valor ótimo de dispersante que proporciona viscosidade mínima e densidade a verde máxima, que pode ser determinado experimentalmente (HOTZA, 1997).

Como dispersantes em barbotinas não-aquosas são empregados comumente éster do ácido fosfórico e óleo de peixe, os quais, em comparação com outras substâncias, têm um efeito de dispersão adequado já em pequenas quantidades. No caso de barbotinas de base aquosa, têm sido utilizados como meio de dispersão principalmente polieletrólitos do tipo sal de amônio e o sal de sódio de poliácidos carboxílicos (HOTZA, 1997).

### **3.3.5. Plastificantes**

Processamento coloidal bem sucedido de cerâmica requer uma seleção cuidadosa de plastificantes orgânicos para fornecer a plasticidade adequada, para evitar que corpos verdes cerâmicos se rompam, e para limitar as distorções e contração do volume por secagem e sinterização (TOMASIK; SCHILLING et al., 2003.)

Plastificantes são usados para modificar as propriedades viscoelásticas do sistema ligante-partícula, os quais têm moléculas

menores que as de ligantes, reduzem as forças de Van der Waals, aumentam a flexibilidade (“amaciam”), reduzem a resistência mecânica e diminuem a temperatura de transição vítrea (REED, 1995).

Os plastificantes dissolvem os ligantes e melhoram a distribuição destes na barbotina, o que causa a flexibilidade da folha cerâmica a verde. Através da seleção adequada do sistema ligante/plastificante e do ajuste das concentrações relativas é possível variar a flexibilidade da folha. Os plastificantes são, por outro lado, imprescindíveis para se melhorar a trabalhabilidade das folhas a verde, facilitando a separação dessas da superfície em que foram coladas. Os plastificantes mais usados são glicóis, como polietilenoglicol (PEG), glicerina, e ftalatos, como dibutilftalato (DBP) (HOTZA, 1997).

A razão ótima ligante/plastificante pode ser determinada experimentalmente para cada sistema. Normalmente, o conteúdo de plastificante é menor ou igual ao conteúdo de ligante. Por exemplo, no caso de uma barbotina não-aquosa de alumina, a folha a verde exibiu flexibilidade ótima para uma razão ligante/plastificante de 1 a 1,5 (Figura 3). Outros resultados experimentais mostram que a adição de plastificante aumenta a deformação sob tensão em detrimento da resistência à ruptura sob tensão (HOTZA, 1997).

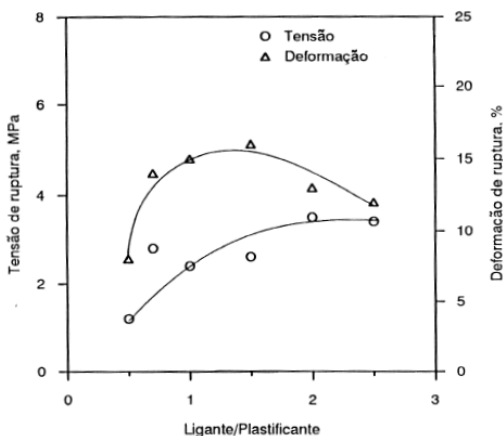


Figura 3: Tensão e deformação de ruptura em relação à razão ligante/plastificante. (Fonte: HOTZA, 1997).

### **3.4. Estabilização da suspensão**

A estabilidade de uma suspensão com respeito à coagulação (floculação) é determinada pelas forças de atração e repulsão entre as partículas, o que depende de suas características físico-químicas e da interface partícula-solvente. A estabilidade da suspensão é atingida quando as forças repulsivas são suficientemente grandes para superar as forças de atração. Para se obter uma barbotina estável são usados dispersantes (defloculantes) que, adsorvidos pelas partículas, aumentam a magnitude da repulsão (HOTZA, 1997).

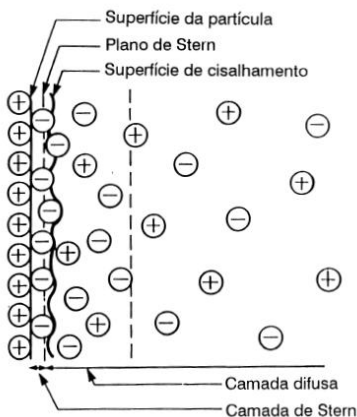
A interação repulsiva é fundamentalmente produzida por dois mecanismos diferentes, um é a repulsão eletrostática, como resultado da formação de uma dupla camada elétrica em torno de cada partícula de pó disperso em um líquido polar, o outro mecanismo é a estabilização estérica, na qual polímeros de cadeias longas adicionados à barbotina são adsorvidos sobre a superfície da partícula (HOTZA, 1997).

#### **3.4.1. Estabilização eletrostática**

A estabilização eletrostática é consequência da presença de uma dupla camada de íons adsorvidos em partículas carregadas eletricamente, dispersas em um líquido polar (água ou solvente orgânico). Essa dupla camada consiste de uma camada fixa de íons de carga contrária à da superfície da partícula (camada de Stern) e de uma camada móvel de íons (camada difusa), como mostrado na Figura 4 (HOTZA, 1997).

A diferença de potencial entre a camada difusa e a dispersão eletricamente neutra (potencial zeta,  $\zeta$ ) pode ser determinada experimentalmente. O potencial zeta é um parâmetro importante para a avaliação da estabilidade de uma barbotina, se dois sistemas de diferentes valores de  $\zeta$  forem comparados, permanecendo todos os outros fatores iguais, espera-se que o sistema que apresenta o maior valor de  $\zeta$  seja mais estável em relação à floculação (HOTZA, 1997).

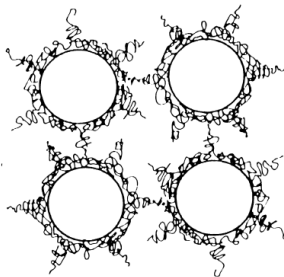




*Figura 4: Esquema da dupla camada em uma superfície de carga positiva.  
(Fonte: HOTZA, 1997).*

### 3.4.2. Estabilização estérica

A estabilização estérica é consequência da interação física de substâncias poliméricas de cadeia longa, que são adsorvidas por partículas dispersas em uma barbotina. Com a aproximação das partículas, as camadas adsorvidas se interpenetram e as cadeias poliméricas tendem a se ordenar paralelamente (Figura 5). Desta maneira, no equilíbrio termodinâmico, as partículas permanecem isoladas. O sucesso da estabilização estérica depende das características superficiais da partícula, da configuração do polímero adsorvido e da espessura da camada adsorvida (HOTZA, 1997).



*Figura 5: Mecanismo de estabilização estérica. (Fonte: HOTZA, 1997).*

### **3.4.3. Estabilização eletroestérica**

A repulsão eletrostática é mais efetiva em água do que em líquidos não-aquosos, por causa da baixa constante dielétrica destes. A repulsão estérica, por sua vez, é efetiva tanto em meios aquosos quanto em não-aquosos. Pós estabilizados estericamente podem ser termodinamicamente estáveis, enquanto que pós estabilizados eletrostaticamente são apenas metaestáveis (HOTZA, 1997).

Uma combinação dos mecanismos eletrostático e estérico pode resultar em uma melhor estabilização. Essa combinação se denomina estabilização eletroestérica. O componente eletrostático pode ser originado de uma carga sobre a superfície da partícula dispersa e/ou por cargas associadas ao polímero adsorvido. Tais polímeros, que apresentam grupos ionizáveis repetidos, são chamados polieletrólitos (HOTZA, 1997).

## **3.5. Reologia da suspensão**

A palavra reologia vem do grego  $\pi\alpha\nu\tau\alpha$   $\rho\epsilon\iota$  que significa “tudo flui”. Segundo a IUPAC, reologia é o estudo do fluxo e deformação da matéria sob a influência de um esforço mecânico, refere-se, especialmente, ao comportamento da matéria que não pode ser descrito pelos modelos lineares simples da hidrodinâmica e elasticidade. Alguns desses desvios de comportamento são devidos à presença de partículas

coloidais no fluido e consequente influência de suas propriedades de superfície (MORENO, 2005).

Uma barbotina com boas características reológicas deve ter baixa viscosidade para facilitar o processo de colagem, mas não tão baixa a ponto de haver sedimentação. Por outro lado, para se obter maior densidade a verde após a colagem, a carga de sólidos deve ser relativamente alta, de modo a se reduzir a retração final (HOTZA, 1997).

Na colagem de folhas cerâmicas, a medida da viscosidade da barbotina é um fator importante para o controle do processo. O comportamento reológico de suspensões pode ser descrito por vários modelos. Um modelo que se aplica em geral é o de Ostwald, no qual a dependência da tensão de cisalhamento  $\tau$  em relação à expoente de Ostwald  $n$ :

$$\tau = A \gamma^n \quad (1)$$

O comportamento de escoamento é, para  $n > 1$ , do tipo dilatante, para  $n = 1$ , newtoniano e, para  $n < 1$ , pseudoplástico.

A viscosidade dinâmica,  $\eta$ , é, por sua vez, uma constante somente para líquidos newtonianos, definida por:

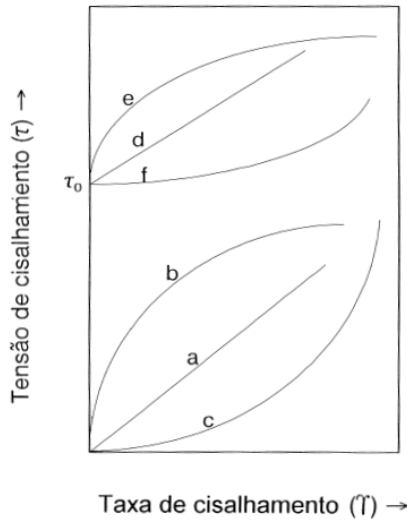
$$\eta = \tau / \dot{\gamma} \quad (2)$$

Para fluidos não-newtonianos, como é em geral a barbotina usada em colagem de folhas, pode-se falar de uma viscosidade aparente para um determinado ponto, que é função de  $\tau$  e  $\dot{\gamma}$ . Além disso, sistemas floculados apresentam frequentemente um limite de escoamento  $\tau_0$ , ou seja, só começam a escoar quando submetidos a tensões de cisalhamento  $\tau > \tau_0$ . Para tais sistemas, pode-se aplicar o modelo de escoamento de Herschel-Bulkley, análogo ao modelo de Ostwald:

$$\tau = \tau_0 + A \dot{\gamma}^n \quad (3)$$

(HOTZA, 1997)

A Figura 6 mostra curvas de forma esquemática para diferentes modelos de escoamento.



- (a) newtoniano
- (b) pseudoplástico
- (c) dilatante
- (d) newtoniano com limite de escoamento  $\tau_0$
- (e) pseudoplástico com  $\tau_0$
- (f) dilatante com  $\tau_0$

*Figura 6: Diferentes modelos de escoamento. (Fonte: HOTZA, 1997).*

A Figura 7 mostra curvas de fluxo e de viscosidade para fluidos newtonianos e não newtonianos.

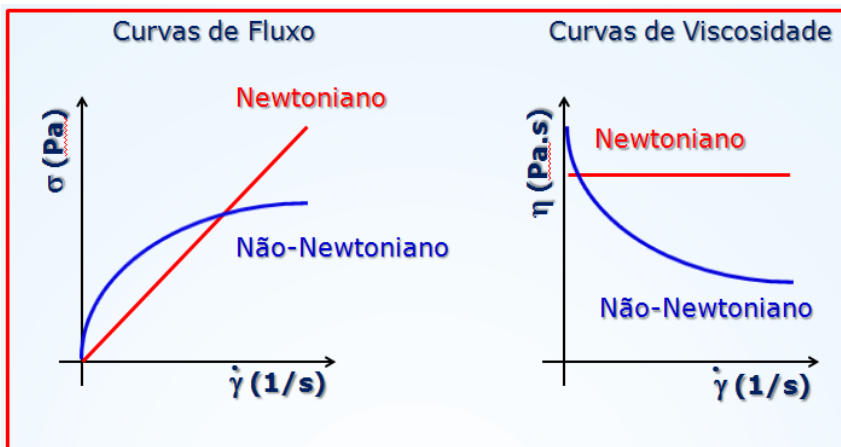


Figura 7: Curvas de fluxo e de viscosidade para fluidos newtonianos e não newtonianos.

A reologia da barbotina é determinada pelas características dos seus componentes. Os ligantes, por exemplo, aumentam a viscosidade e mudam o comportamento de escoamento de newtoniano para pseudoplástico. Valores típicos de viscosidade para barbotinas no processo de colagem de folhas cerâmicas estão na faixa de 5 a 25 Pa.s para gradientes de velocidade de até  $1000 \text{ s}^{-1}$ .

A Figura 8 mostra uma relação viscosidade-taxa de cisalhamento para uma solução 2% em massa de hidroxietilcelulose, um ligante fortemente pseudoplástico (HOTZA, 1997).

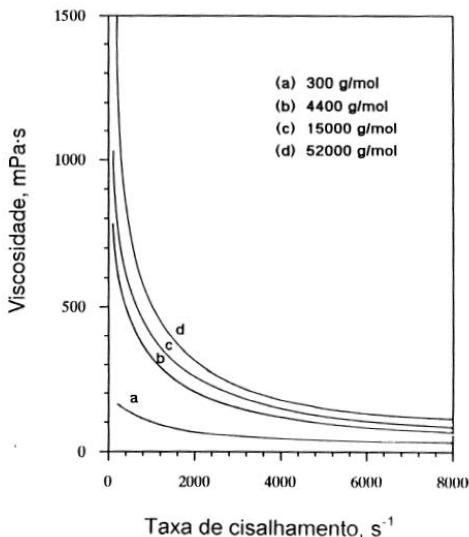


Figura 8: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para HEC 2%, com diferentes massas moleculares, a 25°C. (Fonte: HOTZA, 1997).

Como se pode observar, a viscosidade é alta próxima ao estado de repouso e decresce com a velocidade de escoamento. Dessa maneira, durante o processo de colagem, uma barbotina pseudoplástica escoou com facilidade no início e, assim que o filme é produzido, a viscosidade aumenta e a superfície do filme se mantém nivelada, antes da evaporação do solvente (HOTZA, 1997).

Controlar e compreender o comportamento reológico de suspensões cerâmicas é essencial para reduzir os custos de processamento e conseguir cerâmicas com propriedades microestruturais desejadas. Suspensões cerâmicas, especialmente aquelas com maior fração de volume de sólido, geralmente mostram comportamento reológico não-Newtoniano, que é caracterizado por viscosidades dependentes de cisalhamento. Além disso, as suspensões cerâmicas muito concentradas exibem frequentemente uma diminuição dependente do tempo da viscosidade aparente em taxas de cisalhamento ascendentes, mas a viscosidade é recuperada durante taxas de

cisalhamento descendentes. Esta característica de fluxo reversível é chamada tixotropia.

Propriedades reológicas de suspensões cerâmicas são afetadas por um grande número de parâmetros, incluindo propriedades físicas e químicas do solvente, o nível de pH, fração de volume de sólidos, tamanho de partícula, distribuição de tamanho de partícula, interações partícula-solvente, temperatura, propriedades de forma e superfície das partículas (HORRI; RANGANATHAN, 2011).

Nos diversos processamentos com barbotinas, a tixotropia se entende como a facilidade que terá o sistema em recuperar a sua viscosidade inicial, promovendo uma alta consistência e resistência a verde à estrutura celular. Quando se trabalha com tape casting espera-se que a suspensão ao se espalhar pelo equipamento retorne rapidamente à sua viscosidade inicial antes que o tape seque, pois se a viscosidade inicial (suspensão) fosse muito diferente da final (tape) não haveria sentido um controle reológico. Quanto maior for a tixotropia (maior a área entre as curvas), maior será essa facilidade.

A Figura 9 mostra como identificar graficamente estas duas propriedades reológicas (YAO; TAN et al., 2006).

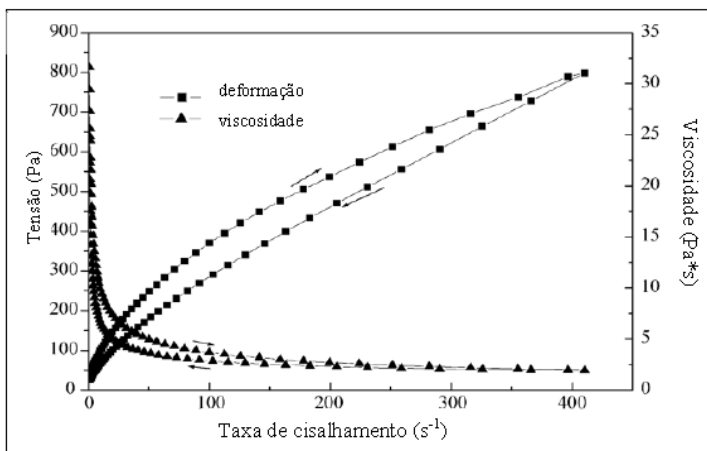


Figura 9: Propriedades reológicas de suspensões cerâmicas: Pseudoplasticidade e Tixotropia. (Fonte: YAO; TAN et al., 2006).

### 3.6. *Tape casting (colagem de fitas)*

Colagem de fitas é um método de conformação que tem sido, principalmente, utilizado na indústria eletrônica, para produzir multicamadas de capacitores e substratos eletrônicos. Novas aplicações, em que as camadas finas formadas por colagem de fita são usadas, estão começando a aparecer; membranas cerâmicas, células de combustível de óxido sólido, laminados compósitos para aplicações estruturais, transdutores e atuadores de cerâmicas piezoelétricas são alguns exemplos (KRISTOFFERSSON; CARLSTRIIM, 1997).

Na colagem de fitas tem sido tradicionalmente utilizado solventes orgânicos como o meio líquido, mas agora há uma tendência a afastar-se de solventes orgânicos e há uma transição esperada para sistemas à base de água. A principal vantagem de um sistema à base de água é que a saúde e riscos ambientais podem ser reduzidos. Um custo mais baixo e um minimizado risco de explosão são outras vantagens (KRISTOFFERSSON; CARLSTRIIM, 1997).

O processo de colagem de fitas provou a sua eficiência para a fabricação de finos substratos cerâmicos para aplicações em eletrônica durante vários anos. Colagem de fitas é também um processo coloidal interessante para preparar cerâmica com propriedades mecânicas melhoradas e é amplamente usada para produzir finas folhas cerâmicas e estruturas multicamadas para diferentes aplicações, tais como células combustível de óxido sólido (SOFC), cerâmicas piezoelétricas para atuadores e transdutores ou compósitos laminados. Até anos passados, a maneira mais comum de realizar colagem de fitas foi de usar suspensão com base em solventes orgânicos (DOREAU; TARÌ, 1998).

*Tape casting* é um processo de baixo custo para se fazer folhas cerâmicas finas de alta qualidade onde um controle da espessura adequada e um bom acabamento superficial são exigidos (GREENWOOD; RONCARI; GALASSI, 1997).

Basicamente, envolve a preparação de uma suspensão estável de um pó cerâmico em uma solução aquosa ou líquido não-aquoso. Colagem de fita é usada para fabricação em larga escala de substratos cerâmicos, estruturas de camadas múltiplas, componentes especiais



composto de vários materiais para aplicações muito diferentes (GREENWOOD; RONCARI; GALASSI, 1997).

Tape Casting é um processo de baixo custo e útil para a preparação de folhas finas de cerâmica, tem sido amplamente utilizado para produzir substrato cerâmico, multicamadas, capacitor sólido, eletrólitos, células de combustível de óxido sólido, etc. Para materiais de estrutura, colagem de fita já foi utilizado moldar compósitos laminados e multicamadas para melhorar as propriedades mecânicas (ZENG; JIANG; GREIL, 2000).

O processo de colagem de fitas clássico é feito da preparação de uma suspensão e colagem da mesma. A suspensão estável é composta de pó cerâmico disperso num solvente que contém dispersante, ligante, agente plastificante, surfactantes, etc (ZENG; JIANG; GREIL, 2000).

Em geral, a colagem de fitas é um típico sistema orgânico. Devido à volatilidade e à toxicidade dos solventes orgânicos utilizados nas suspensões, elas são prejudiciais para o ambiente e saúde, e os solventes são difíceis de reciclar, o desenvolvimento de uma fita com sistema aquoso é considerado desejável, pois a suspensão tem a vantagem de não ser inflamável, não ser tóxico e ter baixo custo (ZENG; JIANG; GREIL, 2000).

A colagem de fita é uma tecnologia bem estabelecida na produção de camadas cerâmicas, tais como substratos eletrônicos e capacitores de multicamadas, através de dispersão de partículas de cerâmica em solventes orgânicos. No interesse do ambiente, no entanto, suspensões com base aquosa têm recebido maior interesse (TANURDJAJA; TALLON, 2011).

O método de *tape casting* é amplamente efetivo e de baixo custo para produzir filmes planos, com componentes de grande área superficial e com uma ótima qualidade. Filmes finos são usados principalmente na indústria eletrônica. Além disso, é possível construir peças de multicamadas e com geometrias complexas ou melhorar propriedades, tais como alta resistência à fratura, melhor comportamento de choque térmico ou transições contínuas entre propriedades (BITTERLICH; HEINRICH, 2002).

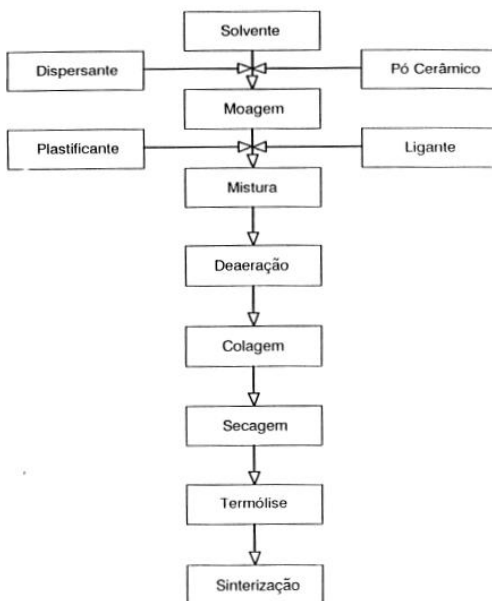
A fabricação de camadas tem sido utilizada em empacotamento microeletrônico por muitos anos. Nesta técnica, fitas de cerâmica são processadas na seguinte ordem: (1) corte de fita, (2) formação e preenchimento, (3) serigrafia, (4) laminação, (5) queima do ligante, (6) sinterização e (7) pós-processamento. O processo é utilizado para a fabricação de circuitos eletrônicos, atuadores, sensores e micro sistemas. As fitas de cerâmica usadas na fabricação de camadas são feitas por colagem de fitas na qual uma suspensão de partículas de cerâmica num solvente, mantidas juntas por um ligante orgânico, é espalhada sobre uma película de suporte polimérico e, após secagem, uma fita fina de cerâmica é formada (JURKÓW; MALECHA, 2011).

As fitas cerâmicas são fabricadas principalmente utilizando solventes não aquosos tais como o álcool e cetona ou hidrocarbonetos para assegurar a dispersão do pó cerâmico e a dissolução dos componentes orgânicos, tais como ligante, dispersante e plastificante. Os solventes orgânicos são amplamente utilizados devido à fácil disponibilidade de ligantes solúveis nos solventes, bem como a menor sensibilidade do não aquoso à base de suspensões para perturbações do processo. No entanto, a volatilidade, a toxicidade, e o custo dos solventes orgânicos levaram a um crescente interesse em colagem de fita com solventes à base de água (KIM; PARK; LEE, 2005).

Embora o uso de solventes aquosos pudesse eliminar estes problemas, existem dificuldades no processo, tais como baixa força de ligantes solúveis em água, a taxa de secagem lenta das fitas coladas, e a aglomeração do pó devido às ligações de hidrogênio. Isso requer uma cuidadosa seleção de aditivos para a suspensão juntamente com um controle preciso de parâmetros de processamento das fitas. Os três tipos de ligantes solúveis em água que têm sido frequentemente utilizados na colagem de fita de base aquosa são celulose, acrilato, e vinil (KIM; PARK; LEE, 2005).

O processo de colagem de fitas consiste basicamente na preparação de uma barbotina de um pó cerâmico, e na colagem dessa barbotina sobre líquidos orgânicos), dispersantes, ligantes e plastificantes. Depois da evaporação do solvente, resta um filme flexível, que é separado da superfície e pode ser enrolado, cortado,

perfurado, estampado ou laminado. Posteriormente, o material é tratado termicamente para a eliminação das substâncias orgânicas e sinterizado. A Figura 10 apresenta um fluxograma das etapas fundamentais do processo (HOTZA, 1997).



*Figura 10: Fluxograma das etapas fundamentais do processo de tape casting.  
(Fonte: HOTZA, 1997).*

A Figura 11 mostra o equipamento de processamento contínuo de colagem de folhas cerâmicas.

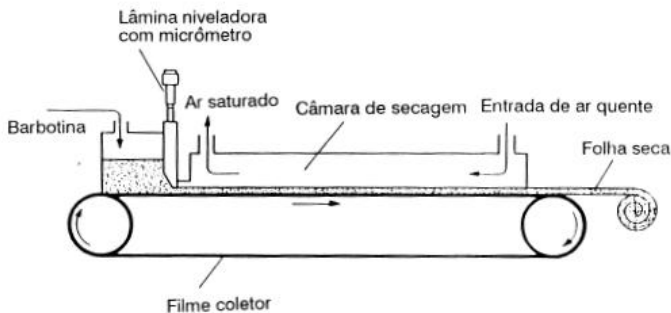


Figura 11: Equipamento de processamento contínuo de colagem de folhas cerâmicas. (Fonte: HOTZA, 1997).

Para se regular precisamente a espessura da folha a ser produzida, a altura da lâmina em relação à superfície é ajustada por meio de micrômetros. Um sistema dual de lâminas tem sido empregado para um controle mais preciso da operação de colagem (Figura 12). Outros parâmetros, como a viscosidade da barbotina, a velocidade do dispositivo móvel na colagem e a pressão exercida pela barbotina no reservatório também influenciam a espessura do tape (HOTZA, 1997).

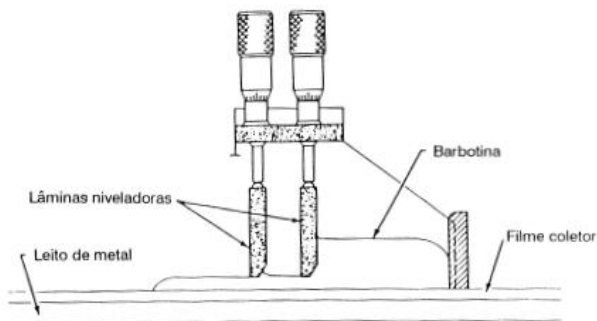
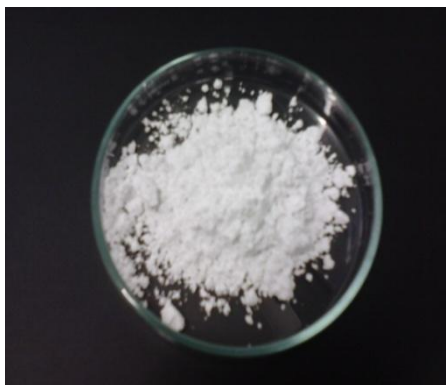


Figura 12: Sistema de lâminas niveladoras que determinam a espessura dos tapes. (Fonte: HOTZA, 1997).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. *Processamento e caracterização do pó*

O pó utilizado como matéria prima para esse trabalho foi o óxido de alumínio (alumina), mostrado na Figura 13, fornecida pela Alcoa com 99,6% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em sua composição.



*Figura 13: Fotografia do pó de alumina utilizado nesse trabalho.*

Alumina tem sido amplamente utilizada como um material eletricamente isolante. É um material dielétrico importante para uma variedade de aplicações como películas de proteção para os refletores de metal, para os espelhos escuros, para estabilização da temperatura e como camadas de passivação em metais-óxidos-semicondutores (MOS), dispositivos, etc. (SEGDA; JACQUET; BESSE, 2001).

#### 4.1.1. Distribuição de tamanho de partículas

As análises de distribuição do tamanho de partícula e potencial zeta foram realizadas pelo equipamento ZetaNanoSizer, Malvern, ZEN3600 (LCP/UFSC). Foram utilizadas amostras de 1% em massa de concentração em solução aquosa para os dois experimentos.

#### **4.1.2. Potencial zeta**

Medições eletrocinéticas fornecem informações sobre a magnitude das forças de repulsão eletrostáticas entre as partículas de cerâmica. Esta técnica baseia-se na onda acústica que é gerada pelo movimento respectivo dos íons da dupla camada eletrônica e pelas partículas carregadas submetidas a uma alta frequência de campo elétrico (1 MHz). Este movimento gera uma onda de som na mesma frequência, com uma amplitude proporcional ao potencial eletrostático no plano de corte, onde o potencial zeta é definido, para a concentração de partículas e para a amplitude do campo elétrico aplicado (PAGNOUX; CHARTIER et al., 1997).

A medição do potencial zeta do sistema foi realizado em função do pH, variando-o de valores ácidos a básicos.

#### **4.1.3. Área superficial**

Nesse trabalho a área superficial BET foi determinada através do uso de isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, utilizando um equipamento da marca Quantachrome, NOVA 2200e (INCT-Catálise/UFSC). Após a secagem da amostra em estufa por aproximadamente 12 h, a condição de gás (degaseificação ou retirada de gases adsorvidos) foi dada a 300 °C e 3 h sob vácuo.

#### **4.1.4. Densidade do pó**

A densidade média do pó foi determinada por picnometria a hélio (LabMat/UFSC).

Foram analisadas duas amostras diferentes do mesmo pó, cada amostra foi medida cinco vezes.

#### **4.1.5. Microscopia eletrônica de varredura**

O pó de alumina, antes de qualquer processamento, também foi caracterizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), através do equipamento JEOL, JSM-6390LV (LCME/UFSC).

Antes de se iniciar o preparo da suspensão, o pó é levado a uma estufa por aproximadamente 2 h, a uma temperatura de 120 °C para que seja retirada a umidade do mesmo.

#### **4.1.6. Processamento do pó**

O pó de alumina em seguida passa por um processo de moagem em um moinho de bolas Cienlab (CERMAT/UFSC), como o pó já é processado em meio aquoso e com parte dos aditivos já inclusos na primeira etapa de moagem, esse processamento juntamente com os parâmetros do mesmo foram descritos de maneira detalhada a seguir.

### **4.2. *Produção e reologia de suspensões***

#### **4.2.1. Produção da suspensão**

Suspensões para *tape casting* são complexos sistemas multicomponentes, os quais contém pós cerâmicos, solventes, dispersantes, agentes aglutinantes e plastificantes (CHARTIER; ROUXEL, 1997).

A preparação de suspensões é realizada em duas fases, a saber: (i) a desaglomeração e dispersão de pós no solvente com o auxílio do dispersante, e (ii) a homogeneização da suspensão com agentes aglutinantes e plastificantes. A sequência de adição de componente é crítica. O dispersante tem de ser adicionado antes dos ligantes para evitar adsorção competitiva. A adsorção inicial do ligante sobre as superfícies das partículas impediria o dispersante de ser adsorvido, posteriormente, diminuindo assim a sua eficácia. Além disso, a

desaglomeração é mais eficiente em um sistema de baixa viscosidade (isto é, sem aglutinantes e plastificantes) e os danos mecânicos das moléculas de ligante é minimizado por esta sequência de adição (CHARTIER; ROUXEL, 1997).

A formulação inicial da suspensão teve como base a suspensão mostrada na Tabela 4 (HEUNISCH; DELLERT; ROOSEN, 2010).

<b>Componente</b>	<b>wt %</b>
Pó de alumina	63,87
Solvente	25,65
Dispersante	1,28
Ligante	4,73
Plastificante	4,47

*Tabela 4: Formulação de suspensões de alumina. (Fonte: HEUNISCH; DELLERT; ROOSEN, 2010).*

Para a produção dessa suspensão foi utilizado o pó de alumina proveniente da Alcoa, com 99,6% de  $Al_2O_3$  em sua composição, e previamente caracterizado como discutido anteriormente. O solvente foi água destilada fornecida pelo LabMat/UFSC.

Os aditivos orgânicos (dispersante, plastificante, antiespumante, ligante) utilizados durante esse trabalho foram:

- Mowilith LDM 6138 – aproximadamente 55% é uma solução aquosa isenta de plastificantes, baseada em ésteres do ácido acrílico e estireno. Alguns dados fornecidos pelo fabricante (Clariant):
  - Teor de sólidos (%):  $55 \pm 1$
  - Viscosidade (mPa.s):  $700 \pm 300$
  - pH:  $8,5 \pm 0,5$
  - Tamanho médio de partícula ( $\mu m$ ):  $\sim 0,25$
- Darvan 821 A – Poliacrilato de Amônio. Alguns dados fornecidos pelo fabricante (R.T. Vanderbilt Company, Inc.):
  - Teor de sólidos (%): 39,5 a 40,5
  - Viscosidade (mPa.s): 25-50
  - pH: 7,0 – 7,5



- Antiespumante - emulsão à base de polímero de silicone da empresa Sigma-Aldrich do Brasil
- Cocoamida - Dietanolamida de Ácidos Graxos de Côco, um tensoativo não-iônico de limitada solubilidade em água sendo, no entanto, solubilizado pela presença de tensoativos mais hidrofílicos. A Dietanolamida de Ácido Graxo de Coco tem origem a partir de ácidos graxos de óleos vegetais com a Dietanolamina produzida sinteticamente. A propriedade mais interessante para a suspensão desse trabalho é a capacidade que a Cocoamida tem de estabilizar a espuma. Informações importantes cedidas pelo fabricante (Fagron):
  - Concentração de Uso: normalmente de 2 a 5%, porém, essas quantidades podem variar em função do tipo de formulação e efeito desejado.
  - O pH ideal da formulação é de neutro a ligeiramente ácido. Em formulações com pH > 7 ou < 3 pode haver decomposição
- IPA – Álcool Isopropílico,  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ , P.A. Dados contidos no frasco (F. Maia Ind. e Comércio Ltda):
  - P.M.: 60,10
  - Densidade (g/ml a 20 °C): 0,784 – 0,766
  - Ponto de ebulição: 81,3 – 83,3 °C

Todos os componentes orgânicos afetam o comportamento reológico da suspensão e, portanto, afetam as propriedades das fitas verdes. Uma suspensão otimizada eficiente deve conduzir a fitas que satisfaçam os critérios seguintes: (i) não craqueamento durante a secagem, (ii) alta densidade a verde, (iii) boa homogeneidade microestrutural, e (iv) boa capacidade termocompressão (CHARTIER; ROUXEL, 1997).

O planejamento experimental deu-se por análise de variância (ANOVA), com nível de significância de 95% para testar a influência dos três fatores, carga de sólidos (%m), ligante (%m) e dispersante (%m) sobre a viscosidade das suspensões. Os valores foram alterados

com base nesse planejamento experimental até se chegar à formulação cujos objetivos finais fossem atingidos.

As etapas de moagem/mistura foram realizadas utilizando um moinho de bolas Cienlab, Brasil, com bolas de alumina, o tempo do primeiro estágio de moagem foi variado de 16 a 24 h.

O segundo estágio de moagem, onde se adiciona o restante do ligante, a Cocoamida e o IPA, foi variado de 30 minutos a 3 h.

#### 4.2.2. Análise reológica

Uma suspensão tipicamente se comporta como um fluido não-newtoniano pseudoplástico seguindo o modelo de Ostwald, como pode ser visto na Figura 14 (TOK; BOEY; LAM, 2000).

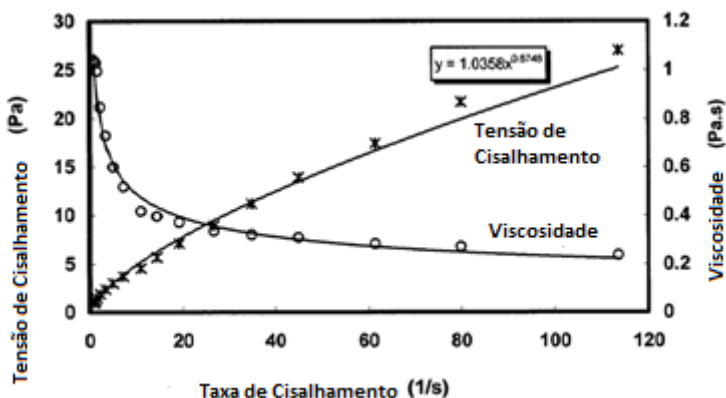


Figura 14: Comportamento de uma suspensão para tape casting. (Fonte: TOK; BOEY; LAM, 2000).

Uma suspensão estável, com propriedades reológicas adequadas é desejável e uma suspensão com alto teor de sólidos e comportamento pseudoplástico é favorável para gerar tapes uniformes com elevada densidade a verde, sem separação do ligante (KRISTOFFERSSON; CARLSTRÖM, 1997).

Uma suspensão ótima para *tape casting* deve apresentar um comportamento tixotrópico. A Figura 15 mostra um gráfico típico de tixotropia.

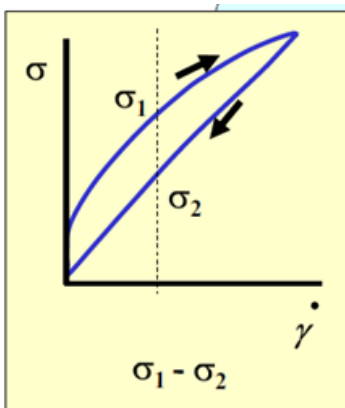


Figura 15: Gráfico típico de tixotropia.

Após o segundo estágio de moagem, e o período de repouso para a eliminação da espuma, foi medido o pH das suspensões em um phmetro de bancada (PH TEK, PHS-3B, Brasil) (CERMAT/UFSC).

Depois de uma pré-experimentação foi determinado um delineamento experimental em relação aos aditivos da suspensão devido ao interesse em saber se eles representam influência sobre as variáveis de resposta, sendo essas a viscosidade inicial, as altas taxas de cisalhamento (que determinam o grau de pseudoplasticidade) e a tixotropia, para que fosse escolhida uma formulação a fim de produzir os tapes com as características finais desejadas.

A medição da reologia foi realizada em um viscosímetro Thermo Haake, DC-10, Alemanha. Foi utilizada a geometria SV2P, de cilindros concêntricos com superfície dentada (cilindro exterior), para fluidos viscosos. Cada análise foi realizada com uma duração de 3 min (180 s) com uma taxa de cisalhamento de 0,02 a 600 s<sup>-1</sup>, à temperatura ambiente e constante.

### 4.3. Produção de tapes e compósitos

Os *tapes* (filmes) foram feitos por *tape casting* (colagem de fitas). O processo consiste essencialmente na formação de uma barbotina e na colagem desta por meio de uma lâmina niveladora sobre uma superfície, geralmente móvel. Depois da secagem, é produzida uma folha flexível e resistente que pode então ser sinterizada (HOTZA,1997). Foi produzida uma suspensão estável com fração de maior volume possível, mantendo ao mesmo tempo uma viscosidade adequada para a colagem e produzindo uma fita flexível e resistente (GREENWOOD; RONCARI; GALASSI, 1997).

O equipamento usado para produção dos tapes é da Richard E. Mistler, Inc., CC-1200, como mostrado na Figura 16.

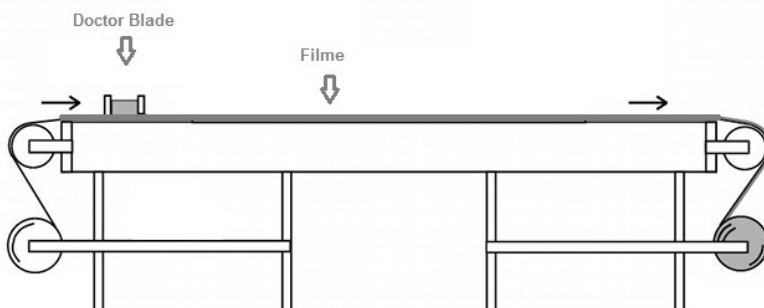


Figura 16: Equipamento de Tape Casting.

No processo de colagem de fita, o suporte é de primordial importância. A suspensão tem que molhar o suporte o suficiente a fim de promover um revestimento regular, mas a adesão da fita, depois de seca, ao suporte não deve ser demasiado forte, a fim de permitir uma fácil descolagem e para dar uma continuidade adequada à fita verde (DOREAU; TARÌ et al., 1998).

A colagem é realizada em cima de um filme coletor móvel composto por polietileno-tereftalato, revestido superficialmente por uma fina camada de silicone (*mylar*, G10JRM).

Para a produção dos filmes ou tapes foram variados alguns parâmetros, como espessura, velocidade da esteira, tempo e tipos de secagem (natural ou com uso de secador).

Para se regular precisamente a espessura da folha a ser produzida, a altura da lâmina em relação à superfície é ajustada por meio de micrômetros. Um sistema dual de lâminas tem sido empregado para um controle mais preciso da operação de colagem (HOTZA, 1997).

O *tape* deve ser espesso o suficiente para ficar estável e para acomodar bem as fibras que serão adicionadas posteriormente, mas ao mesmo tempo continuar fino e com grande área superficial.

Uma configuração ótima entre a velocidade de colagem e a configuração da altura da lâmina é, por conseguinte, necessário a fim de alcançar resultados precisos e reprodutíveis ao realizar colagem de fita. A determinação dessa combinação irá depender da espessura requerida do produto final (TOK; BOEY; KHOR, 1999).

Um intervalo de 350  $\mu\text{m}$  embaixo da lâmina niveladora do *doctor blade* e uma taxa de velocidade de colagem de 1,7 cm/s foram selecionados para os testes de colagem. Após a secagem, a espessura dos tapes foi de aproximadamente 220  $\mu\text{m}$ .

Após a otimização da espessura do filme foi determinado, como mais adequado à aplicação e ao objetivo do trabalho, o tape cuja lacuna entre as lâminas foi de 350  $\mu\text{m}$  (DOREAU; TARÌ et al., 1999),

Nesse trabalho, a velocidade da esteira cuja suspensão corre em cima formando o tape foi variada entre 6 e 30 cm/min. A espessura dos filmes foi determinada com o auxílio de um Micrômetro Digital, Mitutoyo Co., Japão.

A secagem da folha colada é uma etapa importante no processamento. Uma secagem rápida demais da barbotina úmida faz com que a superfície se feche, impedindo a remoção do solvente e causando a formação de poros na folha. (HOTZA, 1997). O processo de secagem dos tapes foi variado segundo o tempo e o meio de se fazer o mesmo (secador ou à temperatura ambiente).

Depois de se determinar os parâmetros de produção dos tapes, os mesmos foram otimizados considerando sua viscosidade e parâmetros reológicos, discutidos anteriormente.

### **4.3.1. Processamento de fibras de alumina**

Fibras policristalinas a base de óxido de alumínio de comprimento contínuo são consideradas ótimos reforços para materiais compósitos. Para estas fibras, surgem questões básicas sobre o crescimento de grãos e instabilidade microestrutural durante a fabricação do compósito e os efeitos resultantes nas propriedades termomecânicas das fibras (GOLDSBY; YUN et al., 1998).

Fibras de óxidos / matriz de óxidos formam uma categoria importante e atraente de compósitos de matriz cerâmica (CMC) devido à sua elevada resistência e estabilidade inerente em atmosferas oxidantes a altas temperaturas. No entanto, CMC de tais óxidos carecem de tenacidade por causa da forte ligação interfacial fibra / matriz (CHEN; DUNCAN, 2002).

As fibras escolhidas foram NEXTEL 610 (3M) (alumina), formada por fio de 750 monofilamentos com um diâmetro entre 10 e 12  $\mu\text{m}$ . Essas fibras possuem um recobrimento de PVA (acetato de polivinila) e necessitam passar por um tratamento térmico antes do processamento das mesmas (Figura 17).

A Tabela 5 mostra a composição química, as propriedades mecânicas principais à temperatura ambiente e a temperatura de decomposição das fibras dadas pelo fornecedor (SORO; SMITH; GAULT, 2007).

A fração volumétrica de fibras de alumina, em pré-impregnados é de 15%, que foi o valor encontrado para ser o melhor entre um bom comportamento reológico da suspensão para a colagem de fita e uma infiltração razoável das fibras (SORO; SMITH; GAULT, 2007).

Características das fibras de alumina	
Resistência à tensão (20 °C) (MPa)	3100
Módulo de Young (20 °C) (GPa)	380
Composição química	>99% wt Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Densidade (gcm <sup>-3</sup> )	3,9
Temperatura de decomposição (°C)	2000

*Tabela 5: Características das fibras de alumina, respectivamente, resistência à tração, Módulo de Young, composição química, densidade e temperatura de decomposição. (Fonte: SORO; SMITH; GAULT, 2007).*

#### 4.3.2. Caracterização das fibras

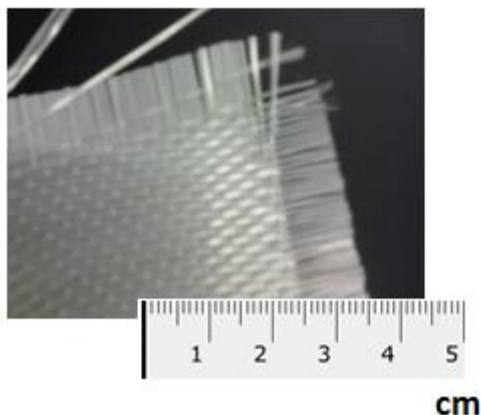
As fibras foram primeiramente caracterizadas através de um Microscópio Ótico da marca Leica DM-4000M (LCM/UFSC), foram utilizados vários aumentos, dentre eles, 50 e 100x.

Em seguida, foi realizada uma análise de TGA-FTIR das fibras, com o equipamento STA, 449F3 Jupiter, Netzsch, Alemanha, acoplado ao equipamento de infravermelho Bruker, Tensor 27 (POLICOM/UFSC), nas seguintes condições:

- Taxa de aquecimento: 20°C/min
- Temperatura máxima: 1000°C
- Em ar atmosférico

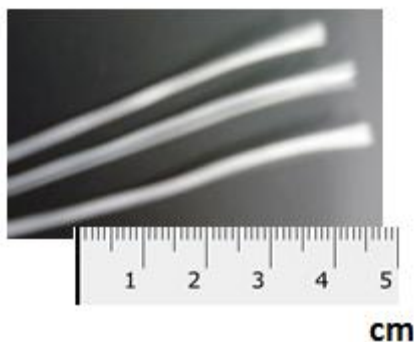
#### 4.3.3. Processamento das fibras

Primeiramente as fibras passaram por um tratamento térmico para retirar o recobrimento de PVA, foi realizada uma rampa de temperatura de 10 °C/min até 400 °C e de 1°C/min até 600 °C deixando um patamar de 1 hora em 600 °C.



*Figura 17: Fibras de alumina em forma de malha.*

Após o tratamento térmico as fibras foram cortadas em filamentos de aproximadamente 1 cm de comprimento (Figura 18).



*Figura 18: Fibras divididas em filamentos.*

Na tentativa de separá-las e torná-las dispersas, de uma maneira estável tanto na suspensão quanto no tape, foram processadas de seis maneiras diferentes: moagem via úmida, moagem via seca, dispersão manual, ultrassom, agitação magnética e espalhamento através de um suporte.



Na moagem por via úmida, foi utilizado um moinho de bolas Cienlab, Brasil, com bolas de alumina, e foram testadas proporções de 15, 25, 50 e 70% de fibras em peso com respectivamente 85, 75, 50 e 30% de água em peso.

Na moagem por via seca foi realizado o mesmo procedimento que na moagem por via úmida, considerando a mesma quantidade de fibras, porém, apenas com fibras e as bolas de alumina.

A Figura 19 mostra o processo de moagem das fibras a seco e a úmido no moinho de bolas.



*Figura 19: Suspensão em processo de moagem no moinho de bolas.*

Na tentativa de separar as fibras manualmente, os filamentos foram colocados em uma superfície escura e tentou-se separar as fibras primeiramente com a ajuda de uma pinça, depois manualmente com luvas e por fim diretamente com as mãos.

Na dispersão por Ultra-Som utilizou-se um equipamento UltraCleaner 750 da Unique, Brasil (Figura 20); as fibras foram inseridas em um meio aquoso e colocadas no equipamento de Ultra-Som por tempos que variaram de 15 s a 10 min. Foram testadas proporções de 15, 25, 50 e 70% de fibras em peso com respectivamente 85, 75, 50 e 30% de água em peso.



*Figura 20: Equipamento de Ultra-Som, durante processamentos das fibras em suspensão aquosa.*

Considerando os processamentos anteriores onde as fibras tenderam a ficar nas paredes dos recipientes, pensou-se em um processo onde atuasse uma força centrípeta que dispersasse as fibras deixando-as de maneira estável no meio aquoso, sem se fixarem nos recipientes. Foi decidido então utilizar agitação magnética. O equipamento usado foi um agitador magnético com aquecimento 78 HW-1 da Biomixer, Brasil (CERMAT/UFSC), com ajuste da velocidade de agitação de 30-1.250 rpm (Figura 21). A separação das fibras foi realizada à temperatura ambiente (sem uso do aquecimento do equipamento que permite uma temperatura de até 60 °C). Foram testadas proporções de 15, 25, 50 e 70% de fibras em peso com respectivamente 85, 75, 50 e 30% de água em peso. Em cada teste a velocidade da agitação também foi variada, assim como o tempo de agitação que variou de 5 minutos até 5 h.



*Figura 21: Agitador Magnético durante o processo de separação das fibras em uma solução aquosa.*

A “água com fibras”, resultante desse processamento, foi então adicionada à suspensão no momento do preparo da mesma.

Para caracterizar as fibras foi colocada essa mistura (água e fibras) em uma estufa a 130 °C por volta de 24 h até a saída de toda a água. As fibras então foram analisadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura Marca Phillips XL30, Holanda, (LCM/UFSC) onde foi possível se determinar o diâmetro médio das fibras.

Utilizando o mesmo equipamento de MEV, foi realizada a análise química das fibras. Analisando os resultados dessas micrografias viu-se que esse método não foi eficiente como se esperava. Considerando que a espessura da suspensão já havia sido previamente otimizada, chegando a um valor desejado, seria mais fácil e eficiente que as fibras fossem espalhadas pelo tape, ainda molhado, após a passagem deste pelo *doctor blade*, porém, seria difícil separar as fibras e manter um padrão nesse espalhamento para que se pudesse reproduzir esse processo outras vezes da mesma maneira.

A separação das fibras foi feita manualmente até se conseguir o menor filamento possível. Para se manter um padrão de espalhamento ao longo do tape foi criado um suporte com pequenos cortes para passagem das fibras (Figura 22). Esse suporte é colocado por cima da esteira e os filamentos das fibras são colocados sobre esses cortes caindo direto no tape (Figura 23). Dessa maneira, pode-se manter um padrão no momento do espalhamento, garantindo a mesma distribuição de fibras por todo o tape ou em outros tapes. Esse processo foi chamado de Espalhamento Através De Um Suporte.

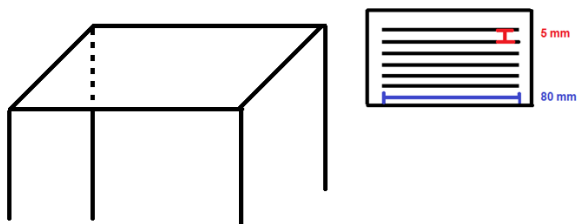
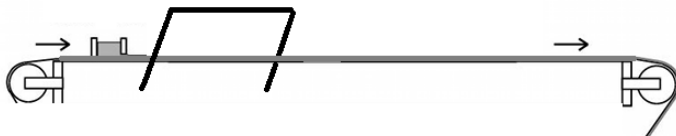


Figura 22: Suporte criado para um espalhamento de fibras eficiente e com reprodutibilidade seguindo um padrão.



*Figura 23: Esquema de como o suporte é posicionado no equipamento de tape casting.*

Com as fibras separadas e espalhadas dessa maneira, os tapes foram analisados por MEV e os resultados das análises foram satisfatórios (mostrados a seguir), determinando assim, que esse foi o método mais eficiente para se atingir o objetivo desejado nesse trabalho.

#### **4.4. Termoprensagem e caracterização dos tapes a verde**

##### **4.4.1. Caracterização dos tapes a verde**

Os *tapes* a verde foram caracterizados através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando um equipamento Philips, XL-30, Holanda (LCM/UFSC) e de Análise Termogravimétrica acoplada à Espectrometria de Infravermelho (TGA-FTIR), utilizando o equipamento STA, 449F3 Jupiter, Netzsch, Alemanha, acoplado ao infravermelho Bruker, Tensor 27 (POLICOM/UFSC).

Foram realizadas análises de tapes sem fibras e com fibras provenientes do processamento de agitação magnética e Espalhamento Através De Um Suporte. Alguns diâmetros das fibras foram estimados através do próprio equipamento de MEV, análises químicas dos tapes também foram realizadas através do mesmo.

##### **4.4.2. Termoprensagem**

A produção de cerâmicas multicamadas por laminação de filmes de cerâmica a verde é um dos métodos mais atraentes para

fabricar materiais em camadas devido à sua aptidão para a produção em massa e a sua capacidade para controlar a "arquitetura" do material, através da variação da composição da camada individual e da espessura, assim como a ordem do empilhamento (GURAUSKIS; SÁNCHEZ-HERENCIA; BAUDÍN, 2004).

Em geral, as fitas são formadas a partir de suspensões à base de solventes orgânicos com ligantes poliméricos; a laminação é realizada por compressão a temperaturas mais elevadas. Para laminação ideal, o limite entre duas fitas adjacentes deve ser indetectável após a compressão (GURAUSKIS; SÁNCHEZ-HERENCIA; BAUDÍN, 2004).

A literatura fornece valores variáveis para as temperaturas e pressões utilizadas para atingir o transporte de massa entre as camadas adjacentes. Schwartz e Wilcox e Mistler relatam faixas amplas de temperatura (25-110 °C) e pressões (1,38-138MPa) (SCHWARTZ; WILCOX, 1967), (MISTLER, 1990), enquanto Reed aponta faixas mais baixas de pressão (3-30MPa) e temperaturas (50-80 °C) (REED, 1994). Chartier e Rouxel dão os valores exatos da pressão (60MPa) e da temperatura (110 °C) para o processo (CHARTIER; ROUXEL, 1997) (GURAUSKIS; SÁNCHEZ-HERENCIA; BAUDÍN, 2004).

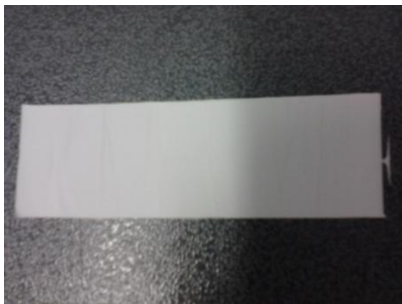
Em geral, esta variabilidade é devido às diferentes propriedades termoplásticas dos ligantes utilizados e às características dos produtos (GURAUSKIS; SÁNCHEZ-HERENCIA; BAUDÍN, 2004).

Segundo (KRISTOFFERSSON; CARLSTRÖM, 1997), na etapa de laminação, a deformação do plástico em diferentes direções do tape – espessura – direção natural do tape casting e perpendicular à mesma foi estudada. Amostras de 57,5 × 57,5 mm foram cortadas dos tapes a verde e laminados (empilhados) a uma altura de pelo menos 2 mm. Essas amostras (pilhas) foram prensadas por 5 minutos à pressões entre 12,1 e 60,5 MPa à temperatura ambiente.

Neste trabalho, antes da termoprensagem, os tapes foram cortados em dimensões 110 × 30 mm. Essa medida foi determinada considerando os parâmetros dos testes mecânicos, para estes as dimensões são de 100 × 25 mm, porém devido à deformação causada nas extremidades, os tapes foram cortados em dimensões um pouco

maiores para que pudessem ser cortados novamente posteriormente à termoprensagem de modo a se obter amostras homogêneas (Figura 24).

Os tapes foram prensados usando uma termoprensa Schultz, PTH 15 (Figura 25) (PROFI/UFSC).



*Figura 24: Tape em dimensões  $110 \times 30$  mm cortados antes da termoprensagem.*



*Figura 25: Termoprensa utilizada nesse trabalho.*

Os parâmetros da termoprensagem variados foram a pressão, a temperatura e o tempo. Sendo a primeira variada entre 20 e 40 MPa, a segunda entre 50 e 70 °C e o tempo de 3 a 5 minutos.

Os tapes foram prensados em duas e três camadas, com todas as combinações possíveis entre tapes sem fibras e com fibras em ambas as orientações, como pode ser visto na Tabela 6, onde cada letra representa uma camada sendo:

- S: Uma camada de tape sem fibras
- C: Uma camada de tapes com fibras

Os sinais = e || representam a orientação das fibras de cada C respectivamente onde:

= : As fibras contidas nessa camada de tape seguem uma orientação natural no sentido do tape (paralelo), ou seja, sentido horizontal

|| : As fibras contidas nessa camada de tape seguem uma orientação contrária (perpendicular) à orientação natural do tape, ou seja, vertical.

<b>SS</b>	<b>SC =</b>	<b>SC   </b>	<b>CC ==</b>
<b>CC      </b>	<b>CC    =</b>	<b>SSS</b>	<b>SCS =</b>
<b>SCS   </b>	<b>CSC ==</b>	<b>CSC      </b>	<b>CSC    =</b>
<b>CCC ===</b>	<b>CCC         </b>	<b>CCC =    =</b>	<b>CCC    =   </b>

*Tabela 6: Combinações possíveis entre tapes com duas ou três camadas, sem fibras e com fibras e em ambas as orientações das fibras em cada camada.*

**4.4.3. Ensaios mecânicos de tração**

Após a prensagem dos tapes, foram cortados 10 corpos de prova, com 100 × 25 mm, de cada combinação descrita na Tabela 7.

<b>Composições</b>	<b>S</b>	<b>C =</b>	<b>C   </b>
<b>SS</b>	<b>SC =</b>	<b>SC   </b>	<b>CC ==</b>
<b>CC      </b>	<b>CC    =</b>	<b>SSS</b>	<b>SCS =</b>
<b>SCS   </b>	<b>CSC ==</b>	<b>CSC      </b>	<b>CSC    =</b>
<b>CCC ===</b>	<b>CCC         </b>	<b>CCC =    =</b>	<b>CCC    =   </b>

*Tabela 7: Composições de tapes submetidos aos ensaios mecânicos de tração.*

As amostras com fibras referem-se ao processamento por Espalhamento Através de um Suporte. Esses corpos de prova foram submetidos a ensaios mecânicos de tração, o equipamento utilizado foi o A-XT2i, Stable Micro System, Inglaterra, e o software para leitura dos resultados foi o Texture Expert Exceed, versão 2.61 (PROFI/UFSC) (Figura 26).

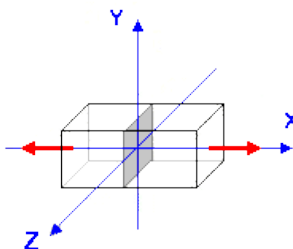
O módulo de Young foi determinado através do método D882-00 da American Society for Testing and Materials (ASTM, 2000). A distância inicial das garras foi de 50 mm e a velocidade de tração foi de 0,8 mm/s.

Os resultados foram tratados utilizando análise de variância (ANOVA) pelo teste de Turkey 95% de confiança pelo programa Minitab Statistical Software 15.



*Figura 26: Equipamento de ensaios de tração e software de leitura de resultados.*

A Figura 27 mostra um esquema de tração em um material.



*Figura 27: Esquema de tração em um material.*

#### **4.5. Sinterização e caracterização dos tapes sinterizados**

##### **4.5.1. Sinterização**



Extração térmica continua a ser um dos mais críticos passos do processamento de cerâmica e requer um ciclo de aquecimento eficiente para evitar tensões e a formação de defeitos. De acordo com análise termogravimétrica de amostras de *tape casting*, a pirólise foi realizada com aquecimento a uma taxa de 1 °C/min até 120 °C, em seguida, com aquecimento a uma taxa de 0,1 °C/min até 550 °C/min com um tempo de permanência (patamar) de 4 h. As amostras foram sinterizadas em um forno elétrico com aquecimento a uma taxa de 5 °C/min até 1600 °C com um tempo de permanência de 3 h (CHARTIER; ROUXEL, 1997).

A remoção dos ligantes de laminados a verdes foi feita a uma taxa de temperatura constante de 1 °C/min até 500 °C em ar. Experiências em que a taxa de remoção do ligante foi controlada pela perda de peso foram também realizados para diminuir o tempo necessário para a remoção do ligante. Chapas laminadas foram sinterizadas a temperaturas entre 1400 e 1600 °C durante 1 h, e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Uma temperatura de sinterização de 1550 °C foi escolhida para os materiais para testes mecânicos.

Com base nos artigos (CHARTIER; ROUXEL, 1997), (DOREAU; TARI et al., 1999) e (KRISTOFFERSSON; CARLSTRÖM, 1997), e posteriormente otimizando esses valores, determinou-se os tratamentos térmicos.

Na primeira etapa, de pré-sinterização, foi utilizado um forno elétrico Sanchis, CL 1200 (CERMAT/UFSC). O forno possui uma saída que permite que os aditivos saiam do forno na medida em que são volatilizados.

Depois da etapa de pré-sinterização onde são removidos todos os aditivos orgânicos os tapes foram sinterizados a três temperaturas 1400, 1500 e 1600 °C. O forno utilizado para sinterizar os tapes foi o Bottom-loader, MHI, H16BLE-12X12, que atinge uma temperatura máxima de 1700 °C (LabCet/UFSC).

#### **4.5.2. Caracterização dos tapes sinterizados**

Os tapes sinterizados foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com um equipamento Philips, XL-30 (LCM/UFSC). As micrografias mostram os filmes sem fibras e com fibras processadas por espalhamento através de um suporte, ambos na superfície e na fratura. Os diâmetros de algumas fibras também foram estimados através do mesmo equipamento.

#### 4.5.3. Densidade

Foi calculada a densidade aparente de corpos-de-prova, cortados de forma retangular com 50×5 mm, foram 15 amostras sem fibras e 15 com fibras, ambas com três camadas, no caso das fibras, com orientação aleatória, a partir de medidas de massa e de volume de amostras sinterizadas, através das equações:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (4) \quad \text{e} \quad v = A \cdot e \quad (5)$$

onde  $m$  é a massa da amostra,  $A$  é a área da amostra e  $e$  é a espessura da amostra. A espessura das amostras foi determinada com o auxílio de um Micrômetro Digital, Mitutoyo Co, Japão. Cada medida (de cada uma das amostras) foi realizada três vezes.

#### 4.5.4. Retração térmica linear

A porcentagem de retração térmica linear é a medida do comprimento do corpo-de-prova que se reduz após tratamento térmico; para os cálculos desta, os corpos-de-prova foram cortados de forma retangular com 50×5 mm, foram 15 amostras sem fibras e mais 15 amostras com fibras, ambas com três camadas e com orientação aleatória das fibras. A retração térmica linear foi determinada através da equação abaixo

$$Rt_{(\%)} = \frac{Li - Lf}{Li} \times 100 \quad (6)$$

onde  $R_t$  é a retração térmica linear (%),  $L_i$  é a medida do comprimento da amostra a verde (mm) e  $L_f$  é a medida do comprimento da amostra sinterizada (mm). As medidas de comprimento foram realizadas com o auxílio de três réguas diferentes, não obteve-se diferença significativa entre as medidas das diferentes réguas.

4.5.5. Ensaios mecânicos de flexão a três pontos

Para se realizar os testes de resistência mecânica os tapes foram termoprensados (seguindo os mesmos parâmetros citados no capítulo anterior) em três camadas, uma vez que os tapes em uma única camada ou duas possuem uma espessura muito fina que inviabiliza os testes de flexão a 3 pontos devido à sua fragilidade. As combinações das três camadas são descritas na Tabela 8.

SSS	SCS =	SCS	CSC ==	CSC
CSC    =	CCC ===	CCC	CCC ==  =	CCC   ==

Tabela 8: Combinações possíveis entre tapes com três camadas, sem fibras e com fibras e em ambas as orientações das fibras em cada camada.

A Figura 28 mostra um esquema de orientação das fibras descontínuas no tape, sendo A) orientação paralela à colagem e B) orientação perpendicular à colagem.

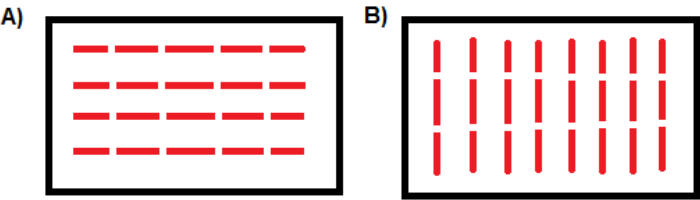
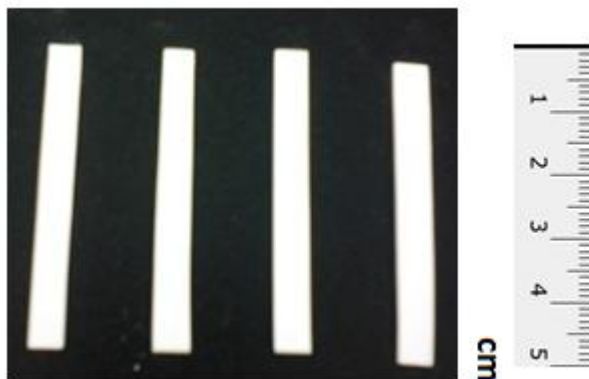


Figura 28: Esquema da orientação das fibras no tape. A) Orientação paralela à colagem. B) Orientação perpendicular à colagem.

Os tapes foram cortados em dimensões  $5 \times 50$  mm (Figura 29), seguindo a norma C674-88 da American Society for Testing and Materials (ASTM, 2006) para ensaios de flexão a 3 pontos.



*Figura 29: Amostras cortadas em dimensões  $5 \times 50$  mm, para a realização dos ensaios de flexão. As espessuras variaram entre 220 e 310  $\mu\text{m}$ .*

Os parâmetros e medidas das amostras determinados para esse ensaio foram baseados nos três artigos abaixo, porém adaptados considerando as condições e propriedades da amostra.

A sensibilidade da célula foi de 0,1 N e a velocidade transversal foi fixada a 0,5 mm/min. A tensão e os valores de deformação obtidos correspondem à média de pelo menos 10 medições (DOREAU; TARÌ, et al., 1999).

As amostras utilizadas para o ensaio de flexão foram barras retangulares com 18 mm de comprimento, de 4 mm de largura e 3 mm de espessura. Os ensaios de flexão a três pontos foram realizados a uma velocidade de carga constante de 0,5 mm por minuto a um comprimento do vão de 16 mm (TANIMOTO; NEMOTO, 2004).

As amostras utilizadas para o ensaio de flexão foram barras retangulares medindo 20 mm de comprimento, 4,5 mm de largura, e 1,2 mm de espessura. Os ensaios de flexão a três pontos foram realizados a

uma velocidade de carga constante de 0,5 mm/min, a um comprimento de intervalo de 16 mm (TANIMOTO; NEMOTO, 2006).

O equipamento utilizado para a realização de ensaios de flexão a três pontos foi o Emic, DL2000, Brasil (EMC/UFSC) e o programa auxiliar foi o Tesc versão 3.01 (Figura 30). Foi utilizada uma célula de carga de 20 Kg e uma velocidade de carregamento de 1 mm/min com base em (KRISTOFFERSSON; CARLSTRÖM, 1997).



*Figura 30: Equipamento utilizado para os ensaios de flexão.*

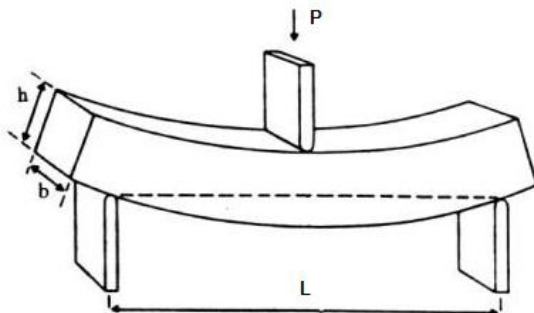
A resistência à flexão representa a tensão máxima desenvolvida na superfície de uma barra quando sujeita a flexão, e aplica-se aos materiais rígidos, ou seja, aqueles que não envergam excessivamente sob ação de uma carga.

A resistência à flexão (tensão de ruptura),  $F$ , foi calculada a partir da fórmula seguinte:

$$F_{(MPa)} = \frac{3 P L}{2 b h^2} \quad (7)$$

em que  $P$  é a carga máxima (força de ruptura),  $L$  é o comprimento do intervalo dos cutelos (27 mm),  $b$  é a largura da amostra e  $h$  é a espessura da amostra.

A Figura 31 mostra um esquema do ensaio de flexão a três pontos com as variáveis utilizadas no cálculo da resistência à flexão.



*Figura 31: Esquema de ensaio de flexão com as variáveis utilizadas no cálculo da resistência a flexão*

#### **4.6. Aspectos de segurança**

O trabalho com as fibras exige cuidados com a segurança do pesquisador e das demais pessoas que frequentam o lugar onde são feitos os experimentos. O pesquisador deve usar sempre um guarda pó, sapatos fechados e preferencialmente calça comprida.

Quando manusear as fibras, deve-se usar sempre luvas, mesmo que a sensibilidade das mãos fique bem reduzida, pois as fibras se infiltram nas mãos sem que o pesquisador perceba e podem causar a sensação de que a pele esta sendo constantemente perfurada. Essa sensação vai diminuindo gradativamente podendo levar até semanas para desaparecer.

Outro cuidado importante é o uso de máscaras, as fibras são muito finas e leves, se misturando no próprio ar, sem querer o pesquisador pode respirá-las causando acúmulo nos pulmões. O uso de óculos também é extremamente importante, pois as fibras também podem entrar nos olhos, muitas vezes podendo ficar retidas nas córneas.

Os experimentos devem ser realizados sempre que possível em uma capela ou lugar que não permita uma total exposição ao

pesquisador e aos demais frequentadores do laboratório. Esse local também deve ser cuidadosamente limpo após o experimento e os resíduos devidamente descartados em um local adequado para isso.

Toda e qualquer pesquisa deve ser feita de forma segura e consciente, tomando os devidos cuidados e respeitando todos os procedimentos de segurança, isso assegura não só a integridade física do pesquisador, mas também a dos demais frequentadores do laboratório.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização e processamento do pó

5.1.1. Distribuição de tamanho de partículas

O resultado do tamanho médio de partícula e da distribuição do mesmo pode ser visto na Figura 32.

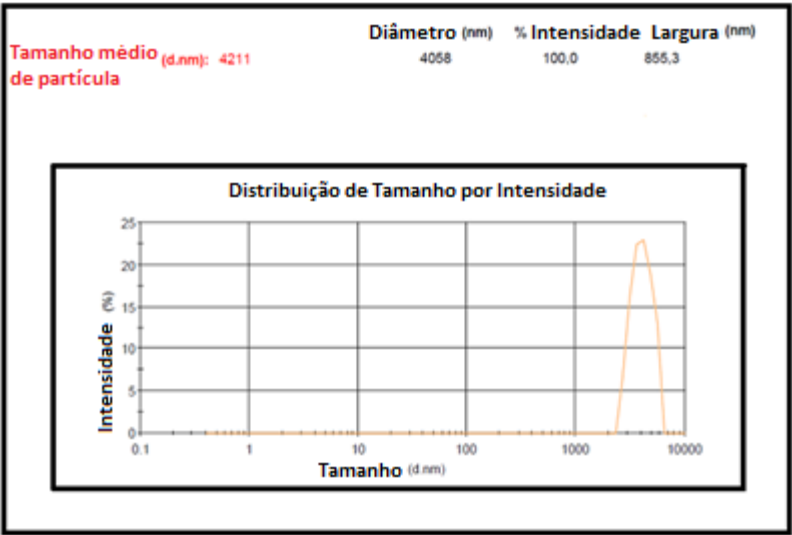


Figura 32: Distribuição e tamanho médio de partículas.

O tamanho médio de partícula segundo essa análise foi de 4µm, um valor bem próximo ao valor dado pelo fabricante da alumina (Alcoa), como pode ser visto na Tabela 9.

D <sub>10</sub> (µm)	2
D <sub>50</sub> (µm)	4
D <sub>90</sub> (µm)	24

Tabela 9: Valores de tamanhos de partículas fornecidos pelo fabricante.



Tal como no caso de outros processos de cerâmica, a microestrutura e o desempenho do produto final são controlados por características físicas do pó de partida, como tamanho e distribuição de partícula, área superficial e forma de partícula. Para algumas aplicações específicas, tais como componentes eletrônicos, a composição química e, em particular o teor de impureza também desempenha um papel importante. Geralmente, o tamanho de partícula e a área da superfície específica fica entre 1 e 4  $\mu\text{m}$ , 2 e 6  $\text{m}^2/\text{g}$ , respectivamente, para filmes com uma espessura da ordem de 100  $\mu\text{m}$  (EL HAFIANE; SMITH et al., 2012).

Os parâmetros importantes que devem ser controlados num pó cerâmico usado na colagem de folhas são o tamanho médio de partícula e sua distribuição, a área superficial e o nível de impurezas. Em geral, tamanhos de partícula entre 1 e 4  $\mu\text{m}$  e áreas de superfície específica entre 2 e 6  $\text{m}^2/\text{g}$  têm sido usados para substratos de alumina (HOTZA, 1997).

### **5.1.2. Potencial zeta**

A medida da diferença de potencial elétrico entre a camada difusa e a dispersão eletricamente neutra é denominada potencial zeta,  $\zeta$ , e pode ser determinado por medidas das propriedades eletrocinéticas da suspensão. O pH no qual o potencial zeta é nulo denomina-se ponto isoelétrico (REED, 1994).

Analisando o gráfico resultante da análise de potencial zeta, vê-se que ponto isoelétrico encontra-se em pH 3,86; como pode ser visto na Figura 33.

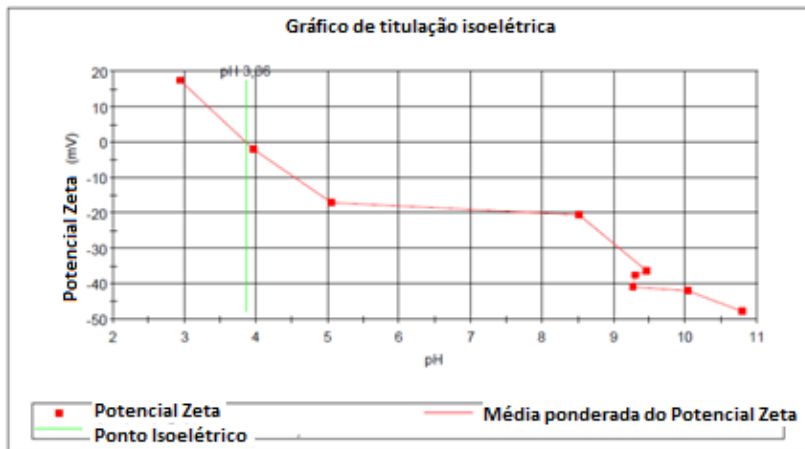


Figura 33: Análise do potencial zeta do pó de alumina com seu respectivo ponto isoeletrico.

Com base no resultado do ponto isoeletrico cujo pH é 3,86 (ácido), pode-se considerar que a suspensão proveniente dessa alumina tem maior estabilidade em pH básico, pois a estabilidade da suspensão é maior à medida que se distancia do pH do seu respectivo ponto isoeletrico.

### 5.1.3. Área superficial

Normalmente, pós cerâmicos com tamanhos médios de partícula entre 0,5 e 5  $\mu\text{m}$  e áreas de superfície específicas de 2 a 8  $\text{m}^2/\text{g}$  são processados por tape casting para várias aplicações (SNIJKERS; DE WILDE et al., 2004), (ALBANO; GARRIDO, 2006).

O pó de alumina de alta pureza possui uma área superficial de 5,7  $\text{m}^2/\text{g}$  (ZENG; JIANG; GREIL, 2000).

Foram realizadas três medidas da área superficial específica do pó de alumina, o valor da média das três medidas foi de 2,5  $\text{m}^2/\text{g}$ , considerado adequado para aplicação de *tape casting*.

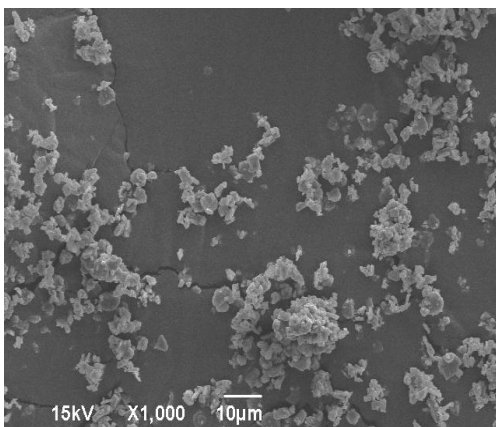
#### 5.1.4. Densidade do pó

Cada amostra teve sua densidade determinada por cinco medidas. A densidade total deu-se pela média de duas amostras (cada uma medida 5 vezes); o valor encontrado foi de  $3,67 \text{ g/cm}^3$ .

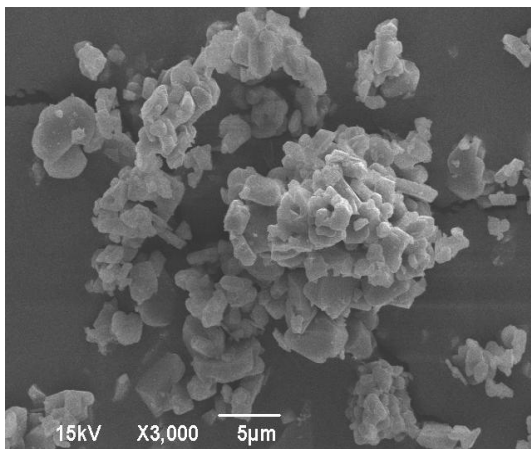
Esse valor experimental se encontra bem próximo ao valor de  $3.6 - 3.9 \text{ g/cm}^3$ , dado pelo fabricante, Alcoa e  $3,986 \text{ g/cm}^3$  dado como densidade teórica da alumina segundo (YOSHIMURA; MOLISANI et al., 2005).

#### 5.1.1. Análise microestrutural

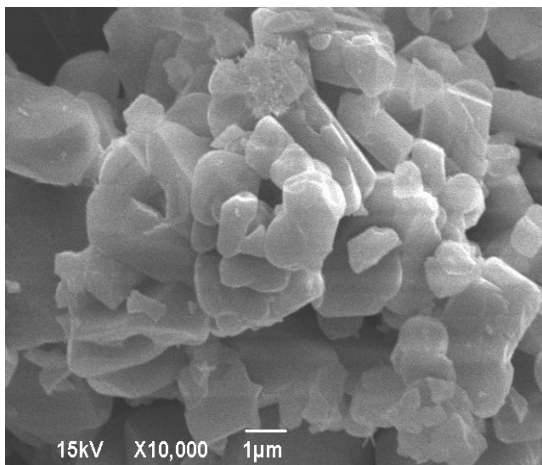
O resultado da microscopia encontra-se nas Figuras 34, 35 e 36, com os aumentos de respectivamente 1000, 3000 e 10000 $\times$ .



*Figura 34: Micrografia do pó de alumina com aumento de 1000 $\times$ .*



*Figura 35: Micrografia do pó de alumina com aumento de 3000 $\times$ .*



*Figura 36: Micrografia do pó de alumina com aumento de 10000 $\times$ .*

## 5.2. Produção e caracterização da suspensão

### 5.2.1. Produção da Suspensão

A formulação final da suspensão utilizada neste trabalho para dar continuidade ao mesmo foi descrita na Tabela 10.

Componentes	Quantidade em %m
Alumina	50
Água destilada	20,5
Darvan	1,5
Mowilith	25 (2+23)
Cocoamida	1,5
IPA	1,5

*Tabela 10: Formulação final das suspensões de alumina utilizada nesse trabalho.*

O Álcool Isopropílico (IPA) foi adicionado para melhorar o espalhamento, uma vez que foi usado um Mylar com silicone como suporte para a colagem, pois o IPA interage com o silicone do mesmo, melhorando a molhabilidade do sistema. O IPA também pode causar pequenos poros (bolhas) no tape durante o espalhamento.

Para corrigir o problema das bolhas e melhorar ainda mais o espalhamento foi usada a cocoamida, que além de evitar a retração dos tapes também auxilia na estabilização da espuma. Dessa forma, verificou-se que a suspensão, quando deixada em repouso por 24 h, não possuía mais espuma, optando-se assim, por retirar o antiespumante da formulação, uma vez que o mesmo era desnecessário.

A etapa de homogeneização é realizada por moagem durante 24 h. A suspensão fica girando continuamente a uma velocidade lenta para desaeração e para impedir de decantação (CHARTIER; ROUXEL, 1997).

Verificou-se que o tempo de moagem de 18 h, no primeiro estágio, foi eficiente, sendo assim, mais viável o uso desse tempo ao invés de 24 h, pois se gasta menos tempo e menos energia durante o processo.

No segundo estágio de moagem o período de 1 hora foi suficiente para a mistura completa; ao final do mesmo, a suspensão fica em repouso por 24 h a fim de estabilizar a espuma. Ao fim desse repouso não há mais presença de espuma.

### **5.2.1. Análise Reológica**

As suspensões cujo pH foi medido obtiveram uma média de pH de 8,57; o que mostra que estavam estáveis considerando o ponto isoelétrico.

As suspensões passaram por uma análise reológica segundo um delineamento experimental, onde foram alteradas as quantidades de Mowilith, Darvan, cocoamida e IPA, até chegar a sua formulação final.

A alteração da quantidade de ligante (Mowilith) foi a maneira mais efetiva de se obter a viscosidade ideal, mostrando os resultados mais significativos.

A Figura 37 mostra o resultado da análise de algumas suspensões em um gráfico de tensão de cisalhamento (Pa) vs. taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ), mostrando o aumento da tixotropia durante o processo de otimização da suspensão.

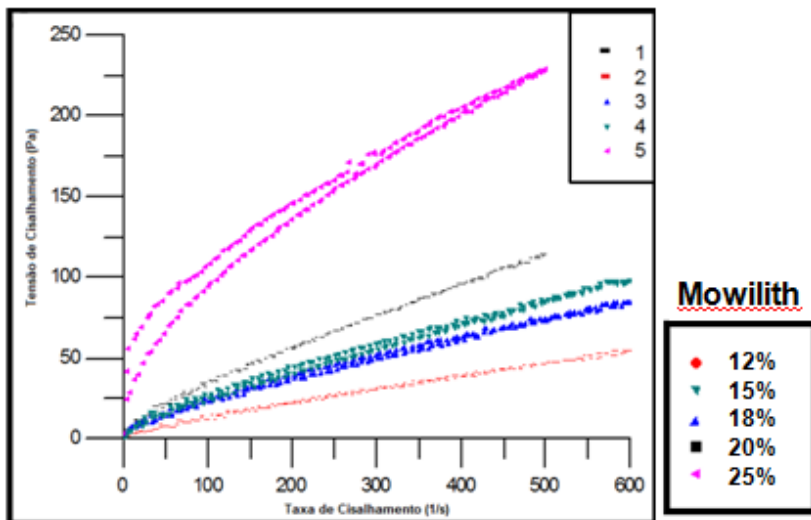


Figura 37: Tensão de Cisalhamento (Pa) vs. Taxa de Cisalhamento ( $s^{-1}$ ).

As suspensões das curvas 1, 2, 3, 4 e 5 continham respectivamente 20, 12, 18, 15 e 25% de ligante, as curvas foram plotadas no gráficos de maneira aleatória à ordem crescente da quantidade de Mowilith. Suspensões com quantidades acima de 25% de ligante não apresentaram comportamento tixotrópico. O valor da tixotropia das curvas 1, 2, 3, 4 e 5 foi de 497, 331, 1348, 1962 e 5508 Pa/s respectivamente.

As curvas de Viscosidade (Pa.s) x Taxa de Cisalhamento ( $s^{-1}$ ) das formulações 1, 2, 3, 4 e 5, são mostradas na Figura 38.

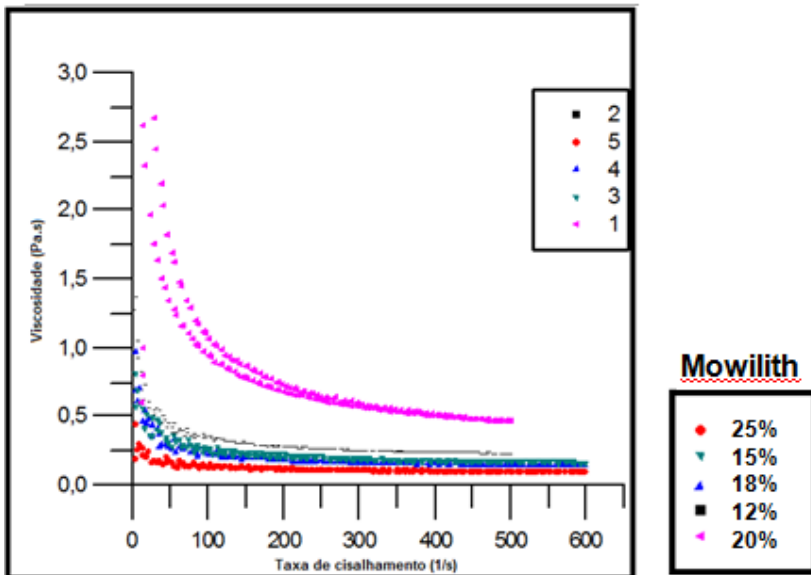


Figura 38: Viscosidade (Pa.s) vs. Taxa de Cisalhamento ( $s^{-1}$ )

Considerando os gráficos resultantes dos ensaios reológicos, e a tixotropia das curvas, a formulação final escolhida foi a resultante da curva 5, cuja tixotropia possui o valor de 5508 Pa/s.

A Figura 39 mostra o gráfico da tensão de cisalhamento (Pa) e viscosidade (Pa.s) vs. taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ) resultante da suspensão cuja formulação foi escolhida para a continuação do trabalho.



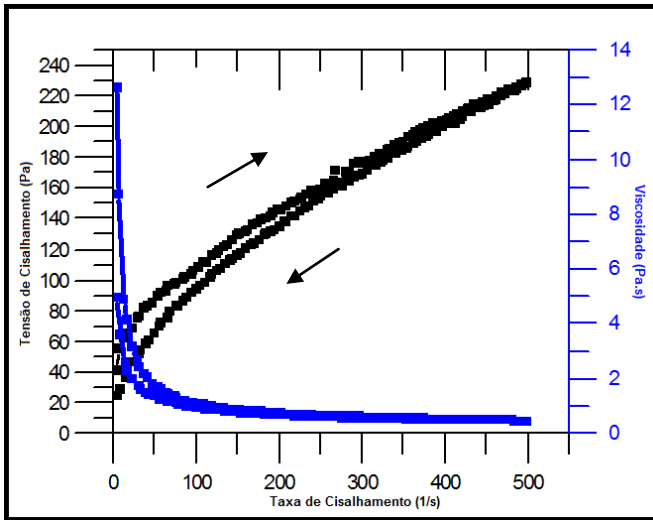


Figura 39: Tensão de Cisalhamento (Pa) e Viscosidade (Pa.s) vs. Taxa de Cisalhamento (s<sup>-1</sup>).

Após a escolha da formulação final foi realizado um ajuste da curva representante da mesma. O modelo indicado para fluido com comportamentos pseudoplástico e plástico, e tixotropia é o de Herschel-Bulkley (MORENO, 2005).

Fluidos não-newtonianos, como é em geral a barbotina usada em colagem de folhas, apresentam frequentemente um limite de escoamento  $\tau_0$ , ou seja, só começam a escoar quando submetidos a tensões de cisalhamento  $\tau > \tau_0$ . Para tais sistemas, pode-se aplicar o modelo de escoamento de Herschel-Bulkley, análogo ao modelo de Ostwald (HOTZA, 2007):

$$\tau = \tau_0 + A\dot{\gamma}^n \quad (8)$$

O modelo de Hersche-Bulkley aplicado à curva cuja formulação foi escolhida, possui um valor de  $r = 0,9991$ , o que mostra que o modelo

é adequado ao ajuste. Os valores encontrados de  $\tau_0$ ,  $A$  e  $n$  foram respectivamente 24,08 Pa, 4,818 e 0,6026.

A Figura 40 mostra as curvas de viscosidade (Pa.s) e tensão de cisalhamento (Pa) vs. taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ) com valores experimentais e valores de viscosidade ajustados segundo o modelo de Herschel-Bulkley.

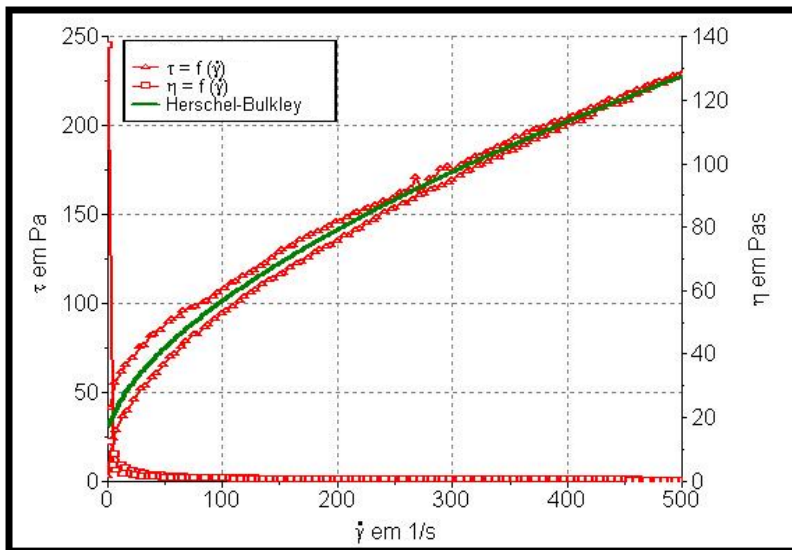


Figura 40: Viscosidade (Pa.s) e Tensão de Cisalhamento (Pa) vs. Taxa de Cisalhamento ( $s^{-1}$ ) com valores experimentais e valores ajustados segundo o modelo de Herschel-Bulkley.

### 5.3. Caracterização das fibras e tapes

Considerando a abertura entre as lâminas de 350  $\mu\text{m}$ , a velocidade de colagem na qual o resultado foi mais adequado foi a de 12 cm/min. A abertura entre as lâminas de 350  $\mu\text{m}$ , não condiz com a espessura do tape.

Nesse caso, a espessura diminuiu exponencialmente com o aumento da velocidade de colagem, para todos os três intervalos da lâmina. Nota-se que esta mudança na lacuna das lâmina não resultou em um aumento proporcional à alteração na espessura da fita. (TOK; BOEY; KHOR, 1999). Essas conclusões foram tiradas com base nos gráficos mostrados nas Figuras 41 e 42.

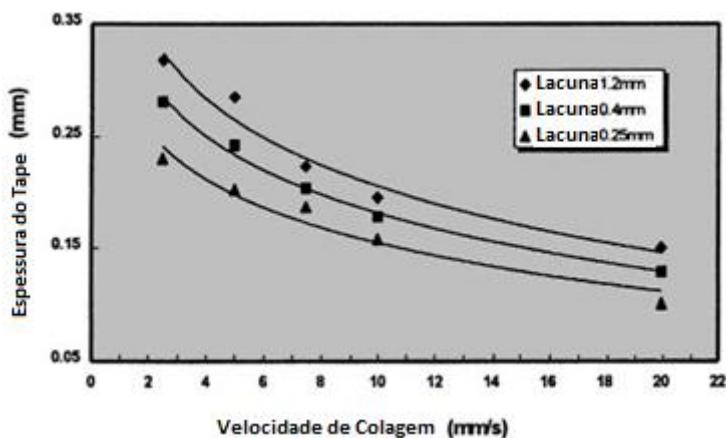


Figura 41: Espessura da fita a verde obtida em velocidades de colagem diferentes para três diferentes lacunas entra as lâminas.(Fonte: TOK; BOEY; KHOR, 1999).

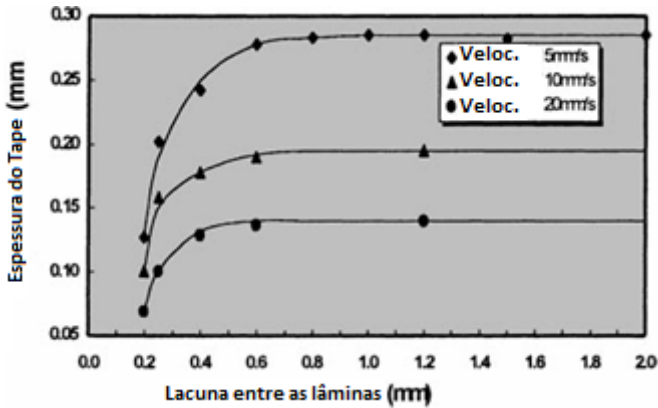
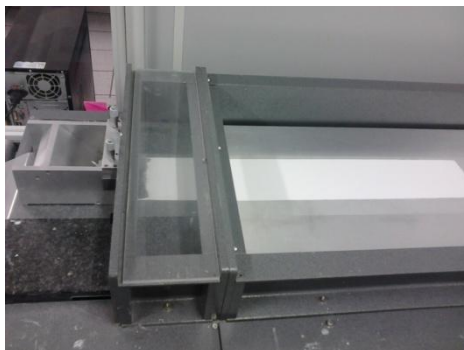


Figura 42: Espessura da fita a verde obtida por diferentes lacunas entre as lâminas para três velocidades diferentes de colagem. (Fonte: TOK; BOEY; KHOR, 1999).

Nesse trabalho, a média da espessura dos tapes sem fibras e com fibras, respectivamente, foi de 230  $\mu\text{m}$  e 310  $\mu\text{m}$ .

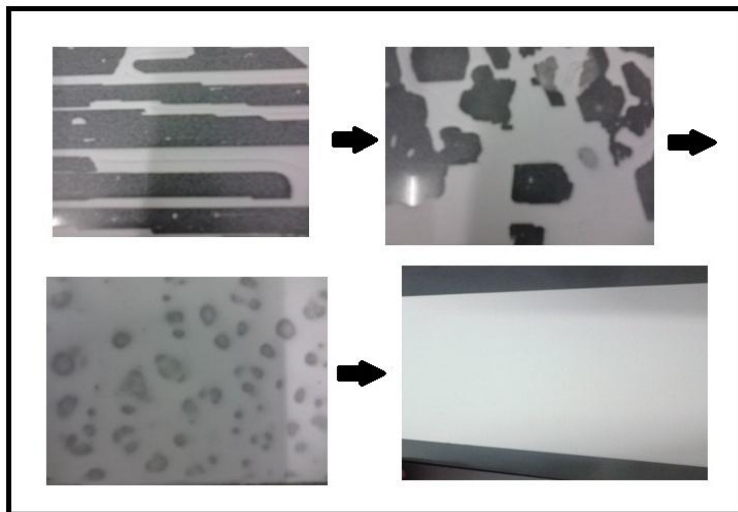
Em relação à secagem, verificou-se que os tapes secaram completamente à temperatura ambiente em um tempo de 48 h, enquanto com o uso de um secador os tapes secaram em cerca de 20 minutos, porém considerando a aparência dos tapes depois de secos e o consumo de energia gerado pelo secador, optou-se pela secagem à temperatura ambiente.

A Figura 43 mostra o tape secando à temperatura ambiente no equipamento de tape casting.



*Figura 43: Tape secando à temperatura ambiente no equipamento de tape casting.*

A Figura 44 mostra o avanço na produção dos tapes através da variação desses parâmetros. Essa figura mostra apenas quatro tipos de tapes durante o melhoramento dos mesmos, porém houve muitos outros tapes com resultados intermediários entre cada uma das etapas de evolução. Esse esquema consiste em 4 fotografias dos tapes provenientes de suspensões com diferentes formulações, a parte clara (branca) mostra a suspensão espalhada, as partes escuras mostram a retração dos tapes, com uma grande retração inicial que decresce se tornando apenas poros e por fim desaparecendo, pois o tape final não apresenta nenhuma retração nem poro.

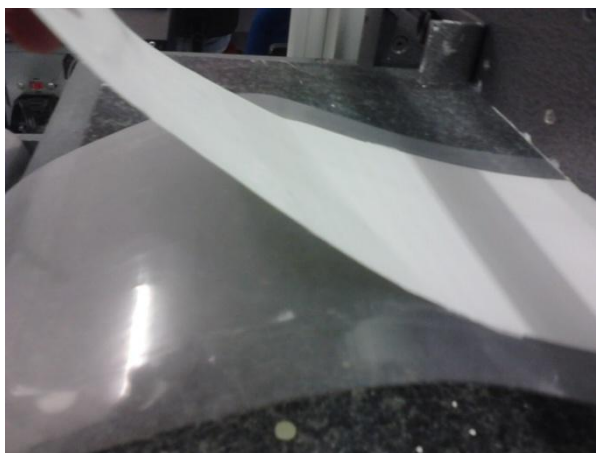


*Figura 44: Tapes produzidos durante o processo de otimização da suspensão.*

Um tape que atinge as propriedades desejadas, além da não retração, também deve possuir um fácil descolamento do Mylar (filme polimérico sob a esteira de metal onde a suspensão é depositada para a colagem). As Figuras 45 e 46 mostram um tape com todos os parâmetros já determinados, que atende também a essa exigência de um tape de qualidade.



*Figura 45: Tape produzido com a formulação final determinada nesse trabalho.*

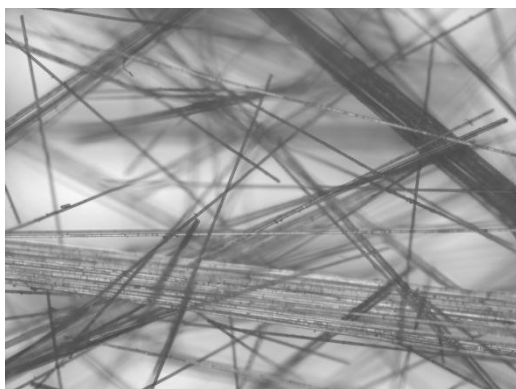


*Figura 46: Tape com um fácil descolamento do Mylar.*

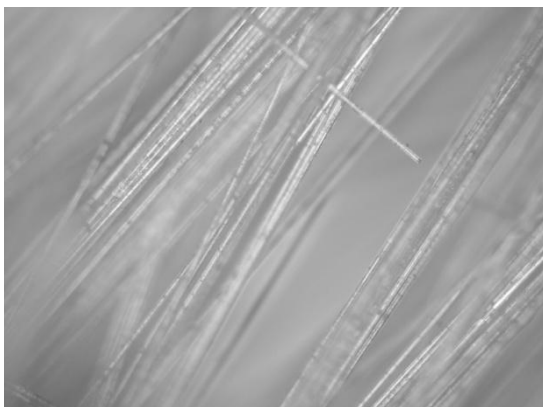
### 5.3.1. Fibras de alumina

#### 5.3.1.1. Caracterização das fibras

O resultado da microscopia ótica pode ser visto nas Figuras 47 e 48, com os aumentos de 50 e 100x respectivamente.



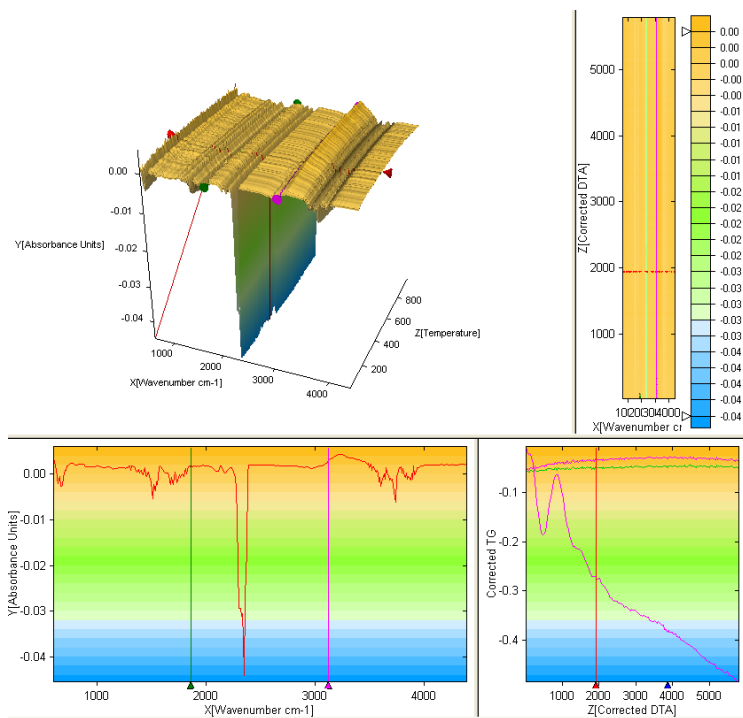
*Figura 47: Fibras vistas por microscopia ótica com um aumento de 50×.*



*Figura 48: Fibras vistas por microscopia ótica com um aumento de 100×.*



Os resultados da análise de TGA – FTIR das fibras pode ser visto nas figuras 49 e 50.



*Figura 49: Análise de TGA-FTIR das fibras.*

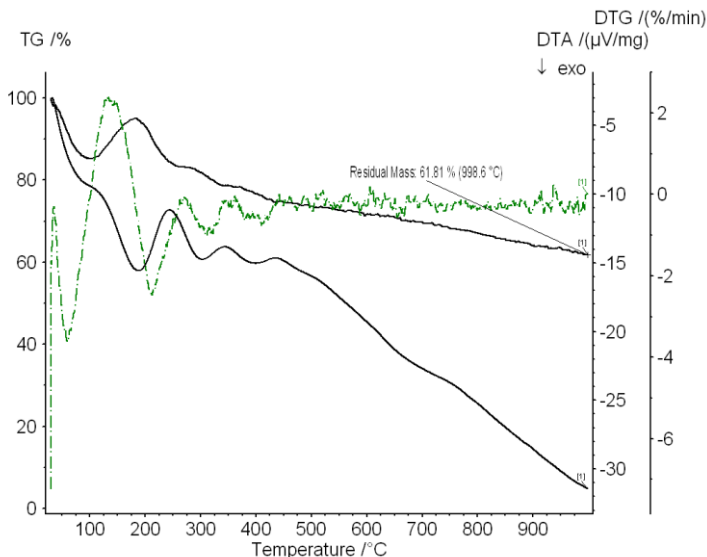


Figura 50: Gráfico resultante da análise de TGA das fibras.

O gráfico de TGA das fibras mostra uma perda de massa mais acentuada até aproximadamente 450 °C essa perda é referente ao recobrimento da fibra de PVA.

### 5.3.1.2. Processamento das fibras

Na moagem por via úmida, os testes com 75 e 85% em peso de água mostraram que as fibras se dispersam na água, mas parte delas ficam “coladas” no frasco e nas bolas de alumina, ficando muito difícil de recuperá-las. Nas outras porcentagens as fibras não se dissolvem, mas ficam coladas nas paredes dos frascos de forma aglomerada, a recuperação das fibras se torna fácil, porém, elas não se dispersam.

Na moagem a seco todas as quantidades de fibras se aglomeraram nas paredes do frasco, mesmo sem a presença da água.

Na tentativa de dispersar as fibras manualmente não houve dispersão suficiente em todos os casos, também não havia como manter

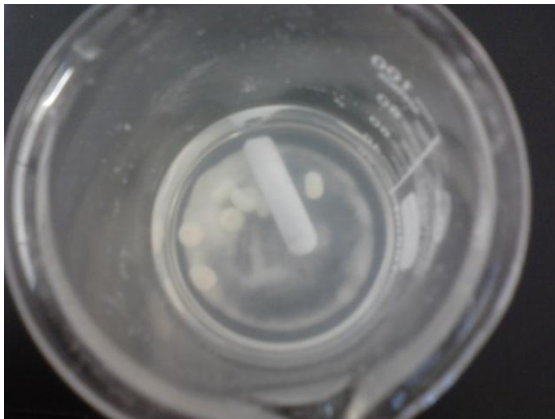
um padrão que garantisse a mesma dispersão cada vez que o experimento fosse reproduzido.

Na separação por ultrassom, as fibras não se separam umas das outras, mas houve uma separação na própria fibra, como um efeito de “desfiamento” das fibras, deixando-as com o aspecto semelhante a um algodão (Figura 51).



*Figura 51: Fotografia das fibras processadas através de Ultra-Som.*

A agitação magnética mostrou-se muito eficiente em todas as quantidades de fibras, utilizando a velocidade de agitação máxima (1.250 rpm). O tempo mínimo necessário para a dispersão das fibras é de 1 hora, quanto mais tempo se deixa sob agitação a solução, uma maior quantidade é dispersa atingindo seu máximo em 4 h de agitação. Ao final das 4 h, parte das fibras não se dispersa (Figura 52) formando pequenos aglomerados esféricos enquanto a maior parte se dispersa na água, sendo assim, foi só retirar esses aglomerados com o auxílio de uma espátula, e utilizar a água com fibras na hora de preparar a suspensão. Com o repouso as fibras decantam, por isso no momento de se preparar a suspensão, essa solução com fibras deve ser novamente agitada.



*Figura 52: Fibras processadas através de agitação magnética, com formação de pequenos aglomerados.*

Com base em uma análise de MEV podemos determinar aproximadamente os diâmetros das fibras, mas que permite mostrar que os diâmetros não sofrem grande variação durante o processo.

As Figuras 53, 54 e 55 mostram respectivamente as micrografias das fibras com um aumento de 50, 250 e 2000 $\times$ , as duas últimas com os diâmetros das fibras estimados utilizando o próprio equipamento.

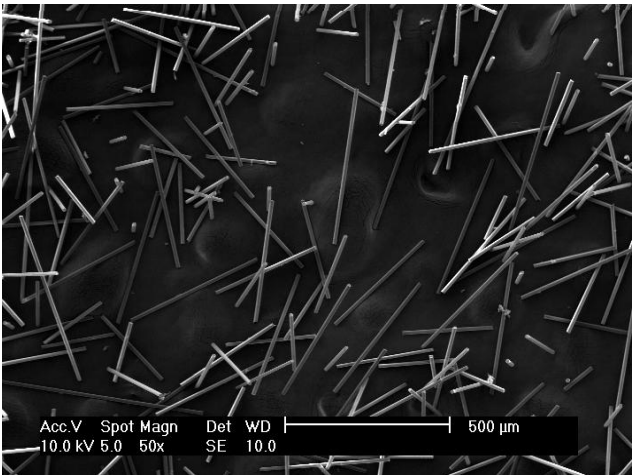


Figura 53: Micrografia das fibras com um aumento de 50×.

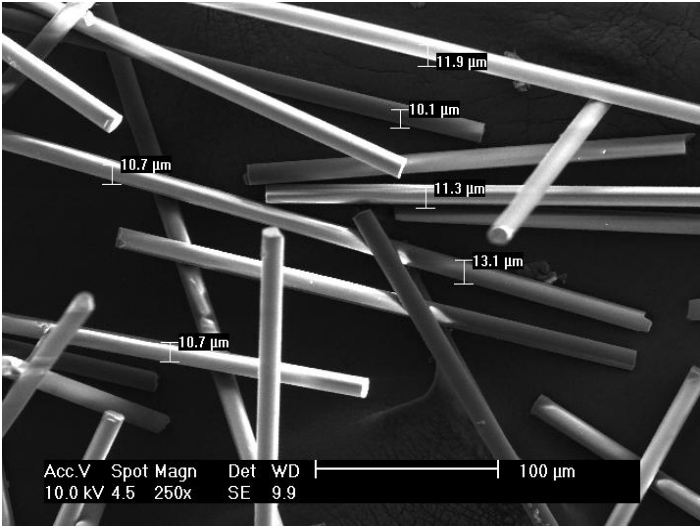
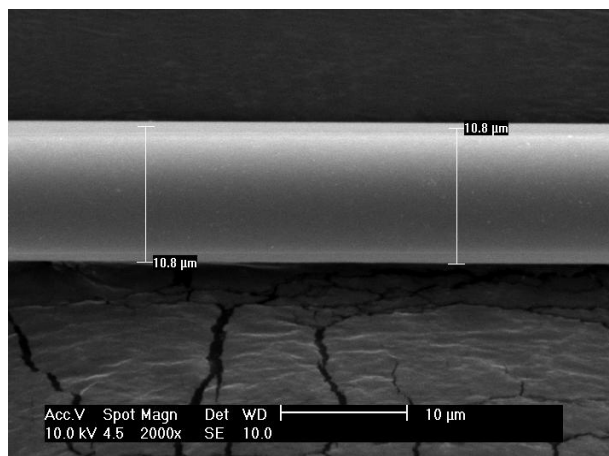


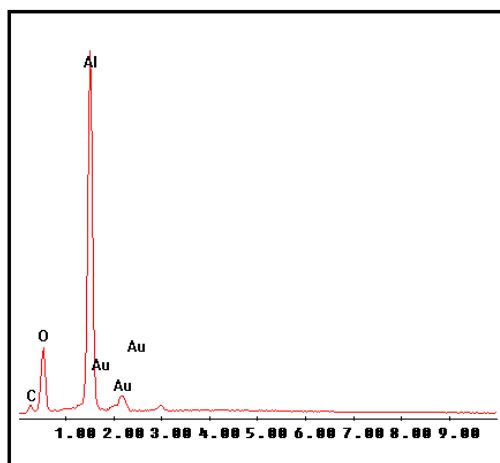
Figura 54: Micrografia das fibras com um aumento de 250×, com estimativa dos diâmetros de algumas fibras.



*Figura 55: Micrografia das fibras com um aumento de 2000×, com estimativa do diâmetro da fibra.*

O diâmetro médio encontrado nessas fibras analisadas foi de 11,3  $\mu\text{m}$ , ou se eliminarmos o valor mais discrepante (13,1  $\mu\text{m}$ ), o diâmetro médio foi de 10,9  $\mu\text{m}$ .

Utilizando o mesmo equipamento de MEV, foi realizada a análise química das fibras (EDS), o resultado foi mostrado na Figura 56.



*Figura 56: Análise química das fibras (EDS).*

Os elementos presentes foram o alumínio proveniente da alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), o oxigênio, também proveniente do óxido de alumínio, o carbono, proveniente da fita de carbono utilizada para realizar a análise, e o ouro, proveniente do recobrimento dado à amostra para realização da análise.

Os elementos encontrados não foram quantificados considerando a predominância do Alumínio, a não existência do Ouro na amostra e considerando também que o equipamento gera uma quantificação de O e C com aproximadamente 30% de erro, sendo assim, não seria possível uma quantificação precisa.

Analisando os tapes depois de prontos, a verde, com MEV, notou-se que não havia presença das fibras nos mesmos, ou pelo menos nas partes analisadas. Possivelmente as fibras ainda ficaram no pote durante a moagem da suspensão, e como foram dispersas anteriormente adquiriram um tamanho cuja observação das mesmas a olho nu se tornou muito difícil.

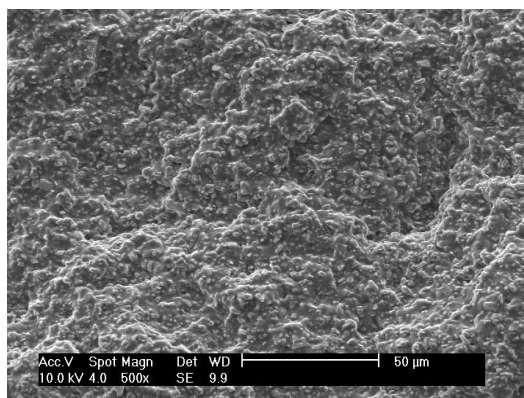
Sendo assim, o processamento por agitação magnética se mostrou eficiente para a dispersão e estabilidade das fibras na solução aquosa, porém não na suspensão e nos tapes. Mesmo assim, como não se sabe ao certo se havia fibras nos tapes, foram feitos testes mecânicos com os tapes provenientes dessa suspensão, mostrados posteriormente nesse trabalho.

Com isso, a maneira que demonstrou ser mais eficiente para que as fibras ficassem dispersas no tape foi colocando-as direto na suspensão pronta antes de passar pelo *doctor blade*, porém, as fibras, sem uma eficiente separação, são muito espessas para passar juntamente com a suspensão pelo mesmo, ficando retidas e só passando por ele no final do tape; quando havia o mínimo de suspensão, isso causava acúmulo no final do filme, além de não haver quantidade significativa de fibras ao longo do mesmo.

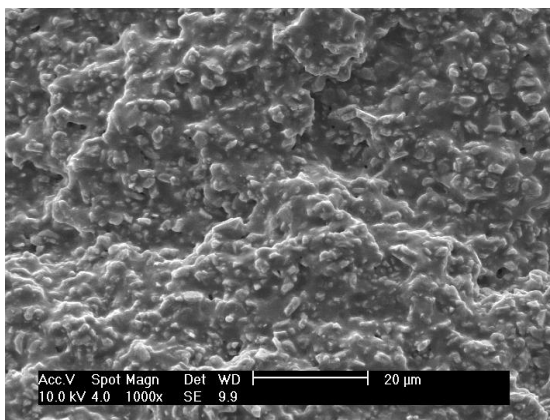
### 5.3.2. Tapes a verde

#### 5.3.2.1. Caracterização dos tapes a verde

As Figuras 57, 58, 59 e 60 mostram os resultados da microscopia do tape sem nenhuma fibra, respectivamente na superfície e na fratura com aumentos de 500 e 1000 $\times$  em cada uma.

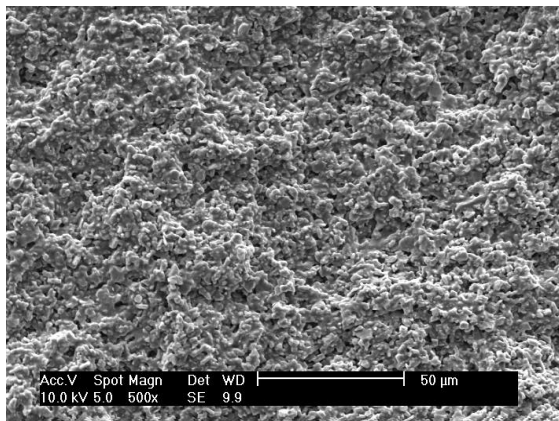


*Figura 57: Micrografia do tape sem fibras, na superfície, com aumento de 500 $\times$ .*

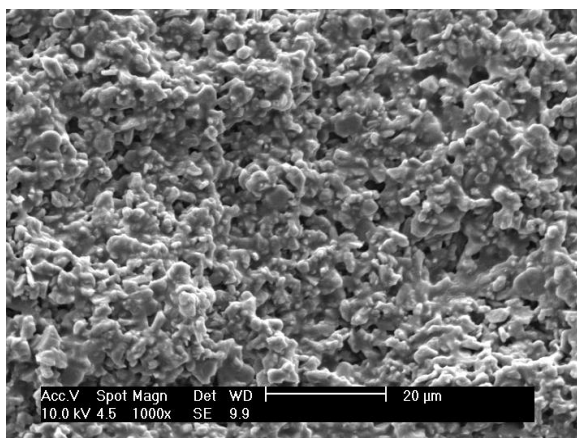


*Figura 58: Micrografia do tape sem fibras, na superfície, com aumento de 1000 $\times$ .*





*Figura 59: Micrografia do tape sem fibras, na fratura, com aumento de 500×.*



*Figura 60: Micrografia do tape sem fibras, na fratura, com aumento de 1000×.*

Os resultados da análise de TGA-FTIR para o tape sem nenhuma fibra foram mostrados nas Figuras 61 e 62.

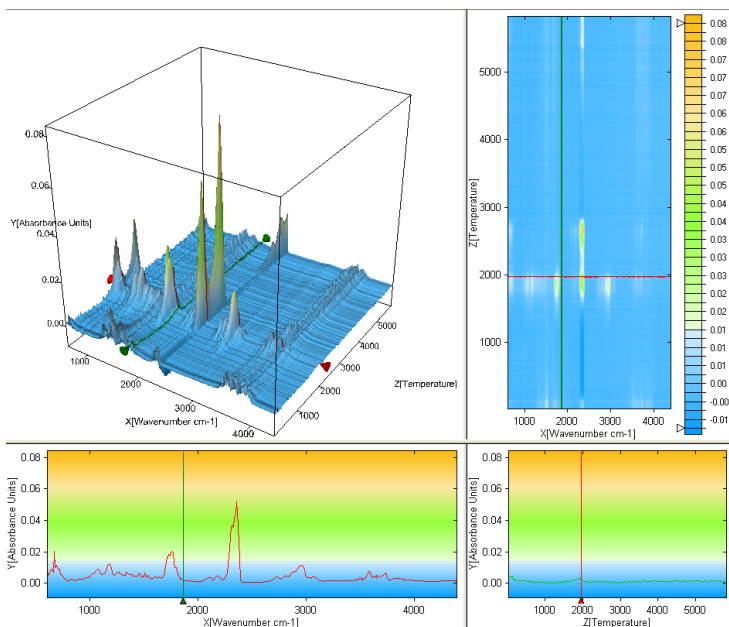
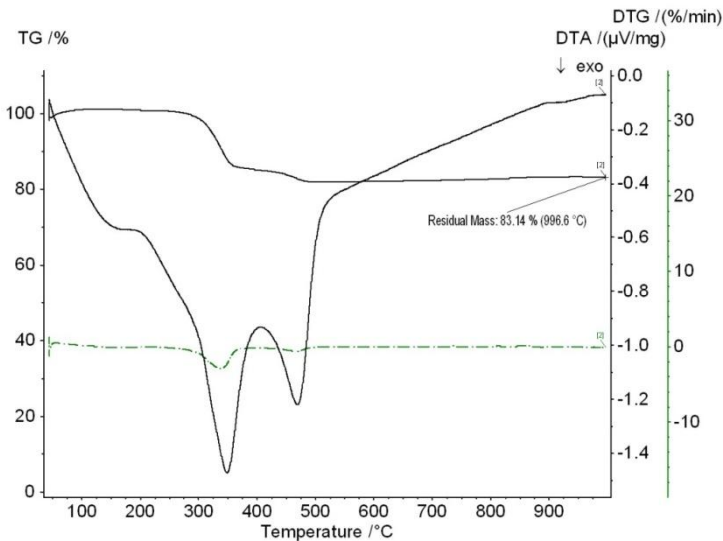


Figura 61: Gráfico resultante da análise de TGA-FTIR do tape sem fibras.

A espectroscopia de infravermelho da amostra sem fibras revelou bandas de absorção próximas de  $3500\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$  referentes a estiramento N-H; na região de  $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  referem-se a estiramento de C-H, há uma banda intensa em  $\sim 2300\text{ cm}^{-1}$  referente a nitrila ou alcino e uma banda próxima a  $1700\text{ cm}^{-1}$  referente a carbonila (C=O).

Com base nessa análise não foi possível determinar a composição exata da suspensão.

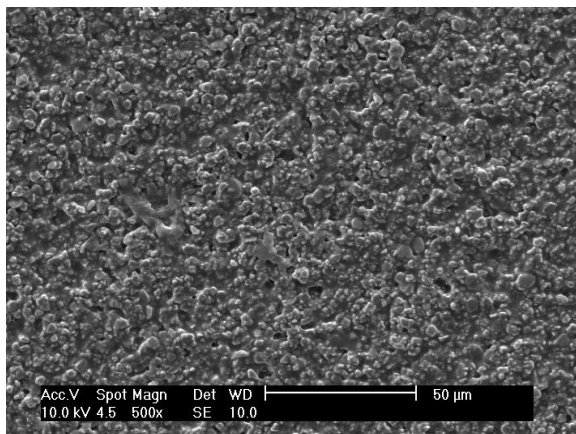


*Figura 62: Análise de TGA do tape sem fibras.*

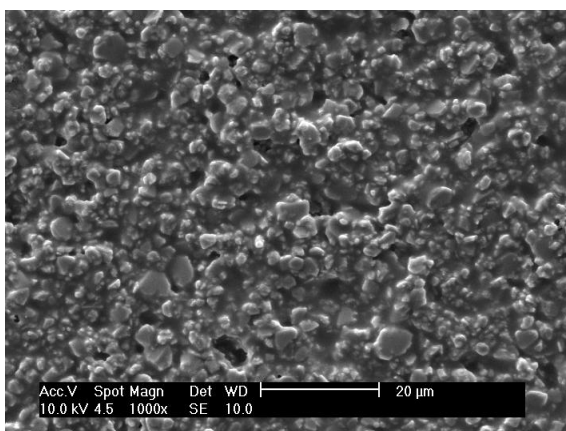
O gráfico de TGA mostra uma perda de massa de quase 15% da massa inicial à temperaturas de 200 a 550 °C aproximadamente, essa perda deve-se aos aditivos orgânicos voláteis que se desprendem da amostra durante o tratamento térmico.

A maior parte da perda de massa começou aproximadamente a 200 °C e foi concluída em cerca de 500 °C. De acordo com estes resultados, o ciclo de aquecimento adotado foi 4 °C/min a partir de 20 até 250 °C, 0,5 °C/min a partir de 250 até 500 °C, e uma permanência de 2 h a 500 °C para permitir a remoção completa do ligante. Em seguida, a sinterização foi realizada a 4 °C/min até 1600 °C com um patamar de 3 h (DOREAU; TARÌ et al., 1999). Isso mostra que o comportamento dos ligantes em tratamento térmico desse trabalho é semelhante ao de trabalhos anteriores.

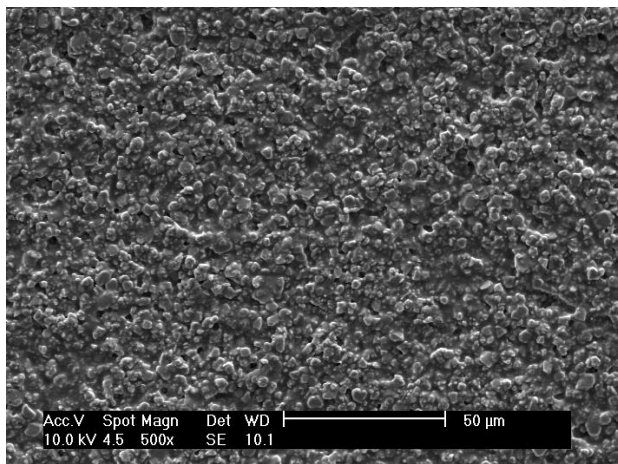
As micrografias do tape com fibras cujo processamento foi agitação magnética estão nas Figuras 63, 64, 65 e 66, respectivamente na superfície e na fratura com aumentos de 500 e 1000x em cada uma.



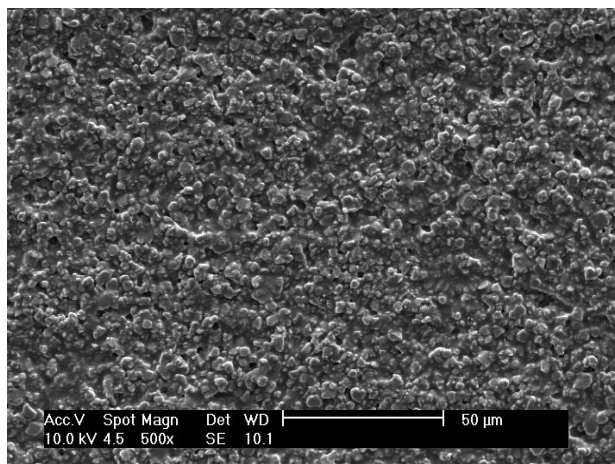
*Figura 63: Micrografia do tape com fibras processadas por agitação magnética, na superfície, com aumento de 500×.*



*Figura 64: Micrografia do tape com fibras processadas por agitação magnética, na superfície, com aumento de 1000×.*



*Figura 65: Micrografia do tape com fibras processadas por agitação magnética, na fratura, com aumento de 500×.*



*Figura 66: Micrografia do tape com fibras processadas por agitação magnética, na fratura, com aumento de 1000×.*

Nas micrografias dos tapes com fibras processadas por agitação magnética pode-se observar que não há presença das fibras tanto na superfície quanto na fratura.

A segunda análise de TGA-FTIR foi realizada com o tape com fibras cujo processamento foi agitação magnética (Figuras 67 e 68).

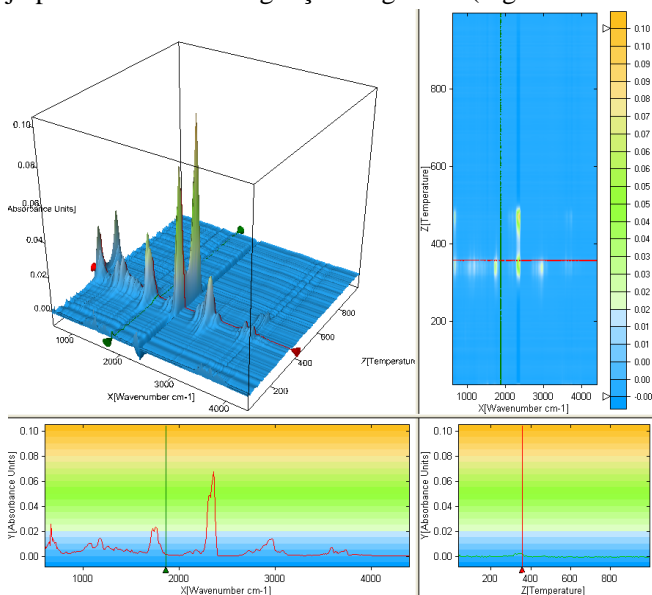
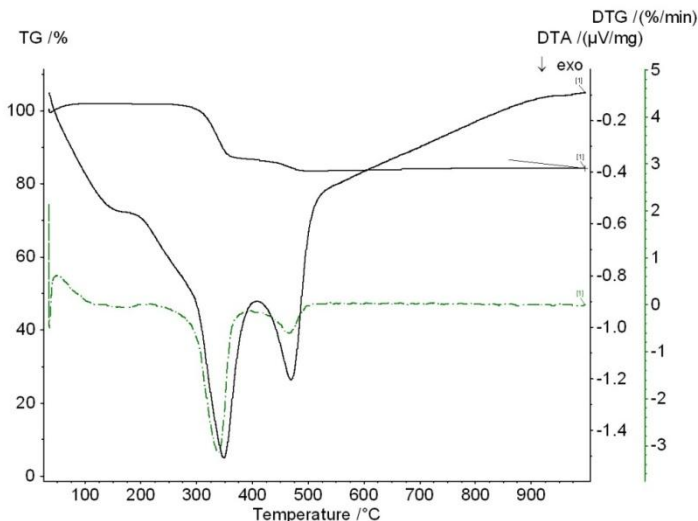


Figura 67: Análise de TGA-FTIR do tape com fibras processadas por agitação magnética.

O infravermelho revelou bandas de estiramento de N-H em  $\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ , bandas de estiramento C-H em  $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ , nitrila ou alcino em  $\sim 2300\text{ cm}^{-1}$  e estiramento de carbonila em  $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ .

A análise não permitiu a determinação da composição exata dos tapes, porém mostrou a semelhança da composição com o tape sem fibras, o que já era esperado uma vez que as fibras não foram vistas na micrografia dos tapes com processamento por agitação magnética.



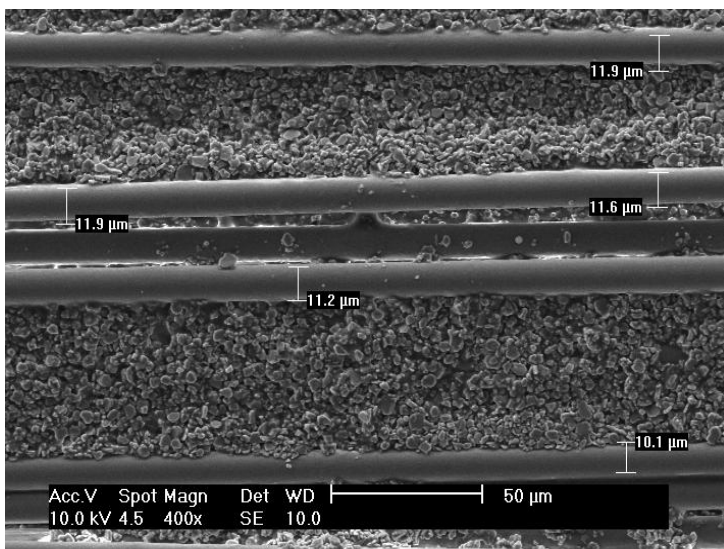
*Figura 68: Análise de TGA do tape com fibras processadas por agitação magnética.*

A análise de TGA demonstrou um comportamento muito semelhante ao gráfico do tape sem fibras, com uma perda de massa de 200 a 550 °C aproximadamente, essa perda deve-se aos aditivos orgânicos voláteis que se desprendem da amostra durante o tratamento térmico.

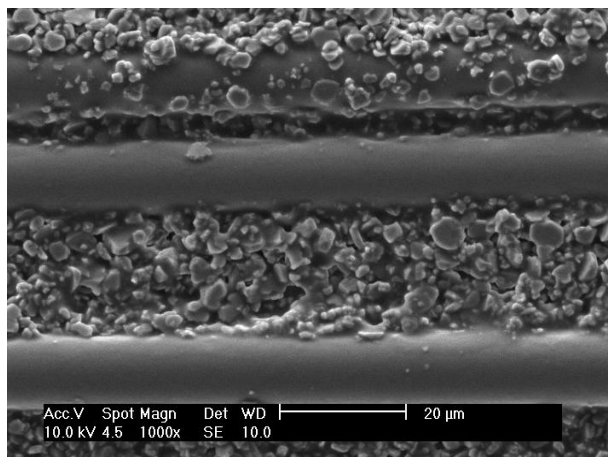
Como ao longo do trabalho o processamento das fibras por agitação magnética não se mostrou satisfatório, o processamento definitivo para o trabalho foi por espalhamento através de um suporte.

Os resultados da microscopia para o tape com fibras através deste processamento são dados nas Figuras 69, 70, 71, 72 e 73.

As micrografias mostram respectivamente superfície e fratura dos tapes nos seguintes aumentos: 400 e 1000× para superfície e 200, 400 e 1000× para fratura, uma vez que esses aumentos possibilitaram uma visão satisfatória das fibras nos tapes.



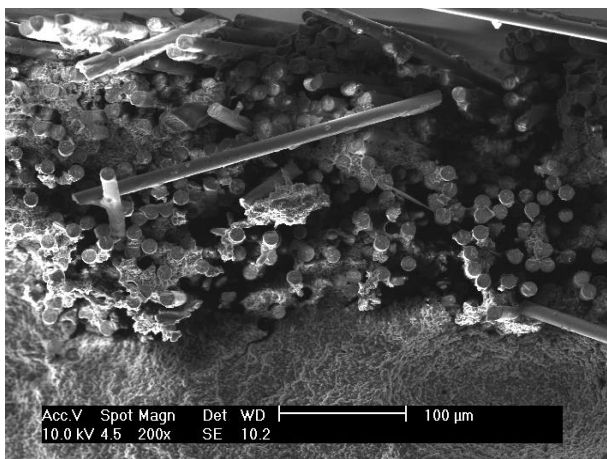
*Figura 69: Micrografia do tape com fibras processadas por Espalhamento Através De Um Suporte, na superfície, com aumento de 400×.*



*Figura 70: Micrografia do tape com fibras processadas por Espalhamento Através De Um Suporte, na superfície, com aumento de 1000×.*

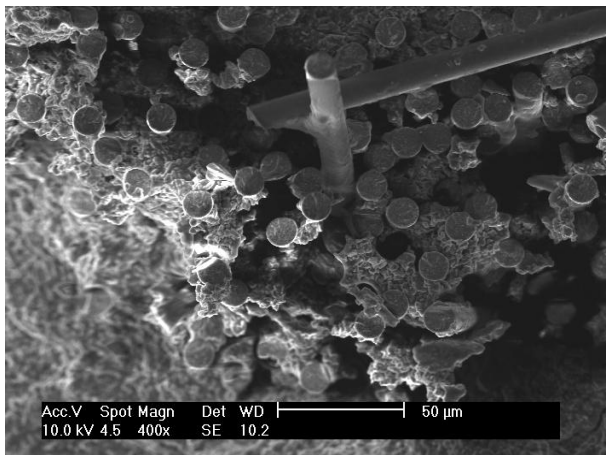


As micrografias da superfície dos tapes com fibras processadas através de espalhamento por suporte mostram que houve a presença de fibras ao longo de toda a superfície, e que a interface entre a matriz e as fibras teve uma adesão adequada, sem a presença uma fase intermediária ou grande quantidade de poros.

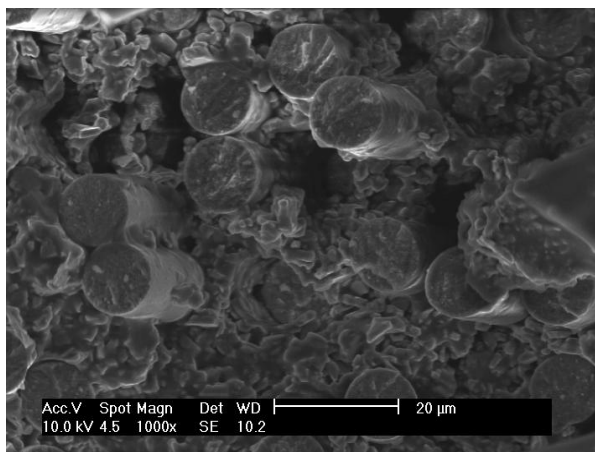


*Figura 71: Micrografia do tape com fibras processadas por espalhamento através de um suporte, na fratura, com aumento de 200×.*

As micrografias da fratura dos tapes com fibras processadas por espalhamento através de um suporte mostram que as fibras estão dispostas de maneira uniforme, ou seja, estão distribuídas por todo o tape. Pode-se assim perceber que esse método foi bastante eficaz no processamento das fibras.

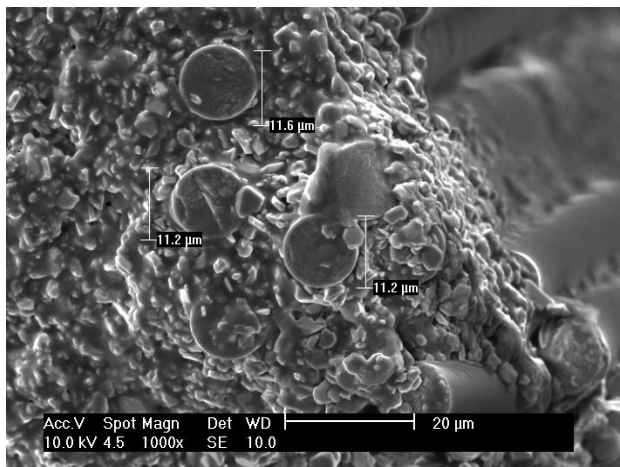


*Figura 72: Micrografia do tape com fibras processadas por espalhamento através de um suporte, na fratura, com aumento de 400×.*



*Figura 73: Micrografia do tape com fibras processadas por espalhamento através de um suporte, na fratura, com aumento de 1000×.*

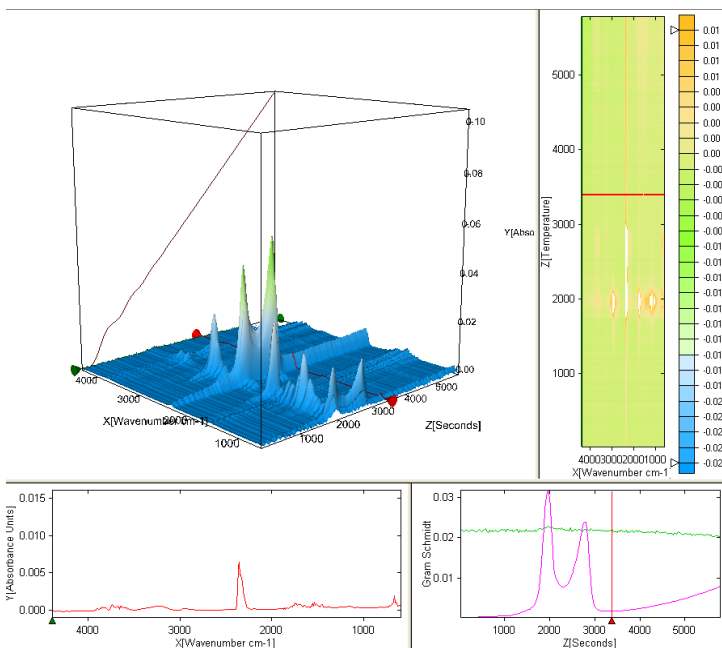
A Figura 74 mostra o resultado da microscopia do tape com fibras processadas por espalhamento através de um suporte, na fratura, com aumento de 1000×, com o diâmetro de algumas fibras estimado através do próprio equipamento.



*Figura 74: Micrografia do tape com fibras processadas por espalhamento através de um suporte, na fratura, com aumento de 1000×, com o diâmetro de algumas fibras.*

Com essa micrografia nota-se que não há alteração significativa no diâmetro das fibras antes e depois de processadas, também percebe-se uma boa aderência entre matriz e fibras.

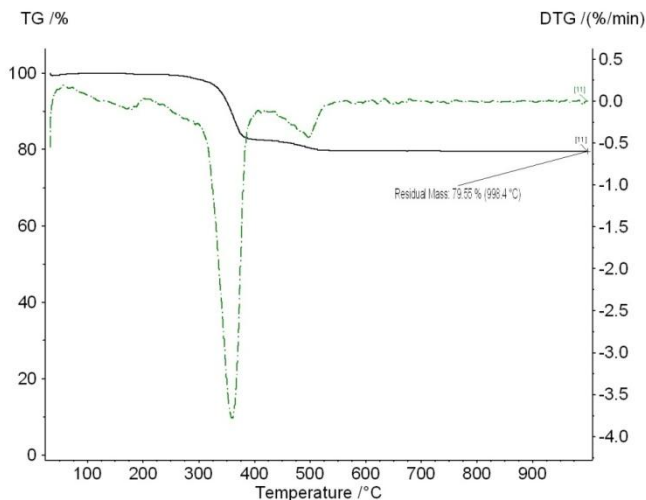
Os resultados da análise de TGA-FTIR para o tape com fibras através do processamento Espalhamento Através De Um Suporte são dados nas Figuras 75 e 76.



*Figura 75: Análise de TGA-FTIR do tape com fibras processadas por espalhamento através de um suporte.*

A amostra com fibras processadas pelo espalhamento apresentou os mesmos padrões de estiramento da amostra com fibras processadas por agitação magnética, porém naquela nota-se o aparecimento da banda em  $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ , estiramento referente a hidroxila (O-H).

A análise não permitiu a determinação da composição exata dos tapes, porém mostrou a semelhança da composição com o tape sem fibras, o que já era esperado uma vez que as fibras são da mesma composição da matriz.

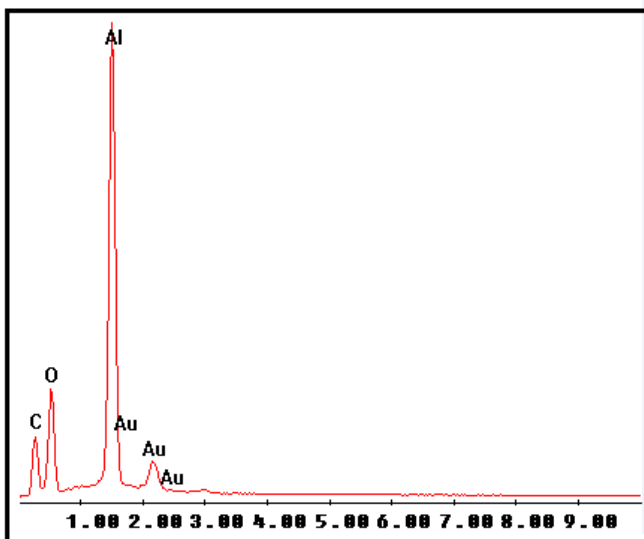


*Figura 76: Análise de TGA do tape com fibras processadas por espalhamento através de um suporte.*

A análise de TGA demonstrou uma perda de massa de aproximadamente 20% da massa inicial, comportamento muito semelhante ao gráfico do tape sem fibras, com uma perda de massa de 350 a 550 °C aproximadamente, essa perda deve-se aos aditivos orgânicos voláteis que se desprendem da amostra durante o tratamento térmico. A alteração dos valores em relação aos gráficos de TGA anteriores deve-se à presença de fibras, outro indício de que nos tapes com fibras pelo processamento por agitação magnética realmente não havia uma quantidade significativa de fibras.

A análise química, realizada também pelo aparelho de MEV (EDS), demonstrou em todos os casos uma composição muito semelhante; os gráficos de todas as análises dos tapes tiveram diferenças desprezíveis.

O gráfico referente à análise química do tape com fibras processadas por espalhamento através de um suporte se encontra na Figura 77.



*Figura 77: Análise química do tape com fibras processadas por espalhamento através de um suporte (EDS).*

Os elementos presentes foram o alumínio proveniente da alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), o oxigênio que pode ser proveniente tanto do óxido de alumínio quanto dos aditivos orgânicos, uma vez que os tapes analisados são a verde, o carbono que pode ser proveniente dos aditivos ou da fita de carbono utilizada para realizar a análise, e o ouro, proveniente do recobrimento dado à amostra para realização da análise.

Os elementos encontrados não foram quantificados, considerando a predominância do alumínio, a não existência do ouro na amostra e considerando também que o equipamento gera uma quantificação de O e C com aproximadamente 30% de erro, sendo assim, não seria possível uma quantificação precisa.

### 5.3.2.2. Termoprensagem.

Os parâmetros que geraram melhores resultados foram pressão de 30 MPa, temperatura de 65 °C e tempo de 3 minutos. Utilizando esses parâmetros os tapes não descolaram e não sofreram nenhuma deformação.

### 5.3.2.3. Ensaio mecânicos de tração

Foram realizados ensaios mecânicos de tração para amostras sem fibras e com fibras, estas provenientes do processamento de espalhamento através de um suporte e de agitação magnética.

As amostras com fibras na tabela de resultados referem-se ao processamento por espalhamento através de um suporte, uma vez que as fibras processadas por agitação magnética não mostraram um aumento significativo no valor do módulo de Young, considerando isso, determinou-se que realmente o processo de agitação magnética não foi eficiente, por isso os demais testes foram realizados apenas com os tapes com fibras processadas por espalhamento através de um suporte.

As Tabelas 11, 12, 13 e 14 mostram os resultados do Módulo de Young de cada combinação, onde o S e o C significam respectivamente camada SEM e COM fibras, e os sinais  $\parallel$  e  $\perp$  significam a orientação das fibras, respectivamente paralela e perpendicular ao sentido da colagem.

A Figura 64 mostra o gráfico gerado com esses dados.

Composição	S	SS	SSS	SC $\perp$	SC $\parallel$
Módulo de Young (MPa)	<b>0,6<math>\pm</math> 0,4</b>	<b>0,8<math>\pm</math> 0,3</b>	<b>0,8<math>\pm</math> 0,5</b>	<b>2,2<math>\pm</math> 0,7</b>	<b>4,2<math>\pm</math> 0,9</b>

*Tabela 11: Média do Módulo de Young medido nos tapes de cada composição.*

Composição	SCS =	SCS	CSC =	CSC ==	CSC    
Módulo de Young (MPa)	<b>4,0± 1,2</b>	<b>2,4± 0,8</b>	<b>7,1± 1,3</b>	<b>4,6± 1,7</b>	<b>5,8± 0,4</b>

*Tabela 12: Média do Módulo de Young medido nos tapes de cada composição.*

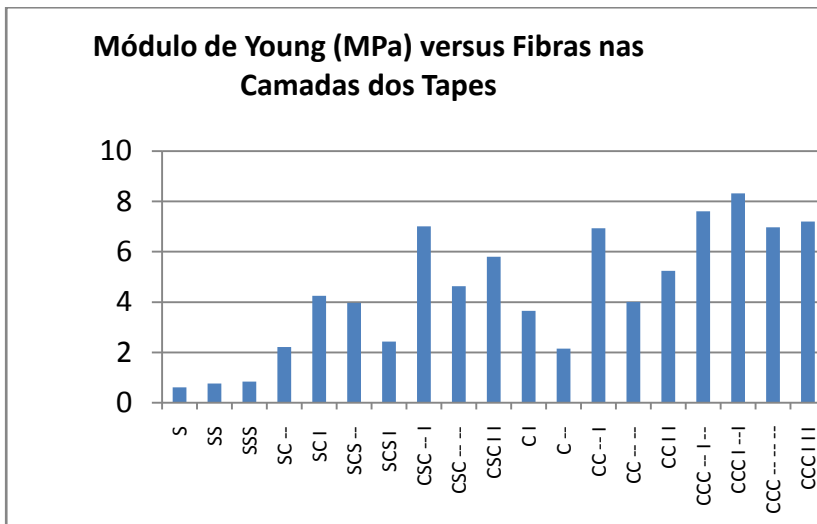
Composição	C	C =	CC =	CC ==	CC
Módulo de Young (MPa)	<b>3,6± 0,2</b>	<b>2,1± 0,9</b>	<b>6,9± 1,4</b>	<b>4,0± 2,3</b>	<b>5,2± 0,8</b>

*Tabela 13: Média do Módulo de Young medido nos tapes de cada composição.*

Composição	CCC =   =	CCC    =	CCC == =	CC
Módulo de Young (MPa)	<b>7,6± 1,7</b>	<b>8,3± 0,6</b>	<b>7,0± 2,4</b>	<b>7,2± 1,4</b>

*Tabela 14: Média do Módulo de Young medido nos tapes de cada composição.*





*Figura 78: Gráfico do módulo de Young versus Composição dos tapes em relação às fibras.*

Analisando esses resultados, pode-se concluir que as fibras aumentaram significativamente a resistência mecânica dos tapes a verde, esse aumento é proporcional à quantidade de camadas e à orientação das fibras. Quanto maior o número de camadas com fibras, maior é o módulo de Young, e esse módulo aumenta ainda mais com fibras orientadas perpendicularmente entre si.

As Figuras 79, 80, 81, 82 e 83 mostram alguns tipos de ruptura durante os ensaios de tração. As amostras com fibras apresentam vários tipos de rupturas enquanto a amostra sem fibras apresenta um único tipo de ruptura, variando apenas a altura da mesma.



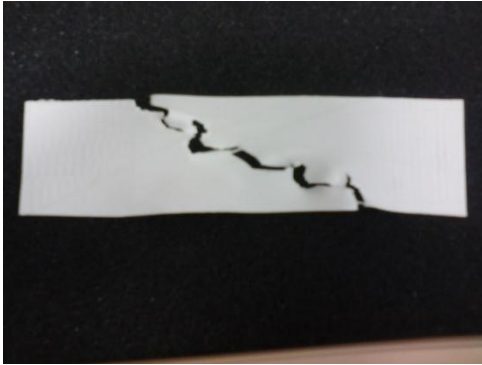
*Figura 79: Tipo de ruptura de um tape com fibras.*



*Figura 80: Ruptura de um tape com fibras.*



*Figura 81: Ruptura de um tape com fibras.*



*Figura 82: Ruptura de um tape com fibras.*



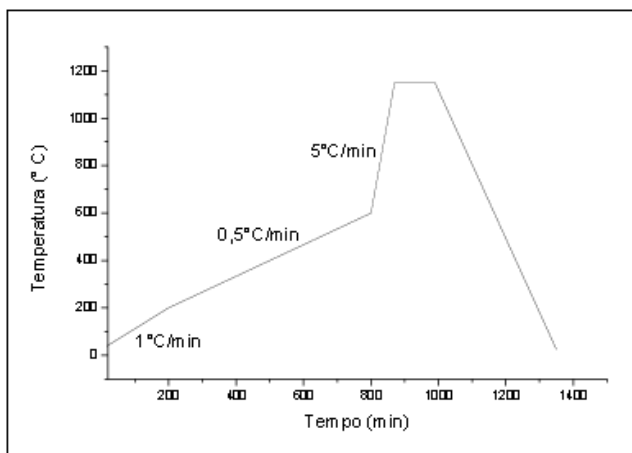
*Figura 83: Ruptura típica um tape sem fibras.*

### **5.3.3. Tapes sinterizados**

#### *5.3.3.1. Sinterização*

Primeiramente os tapes foram cortados em dimensões 100 x 50 mm para se realizar os testes de sinterização, inicialmente foram pré-sinterizadas seguindo o ciclo: 1 °C/min de 25 °C até 200°C, em seguida de 0,5 °C/min até 600 °C, e depois a 5 °C/min até 1150 °C com 2 h de patamar, e depois resfriado entre 10-15 °C/min até a temperatura ambiente. A Figura 84 mostra o ciclo da pré-sinterização, o período cuja taxa é mais lenta, foi determinado com base em artigos e nas análises de

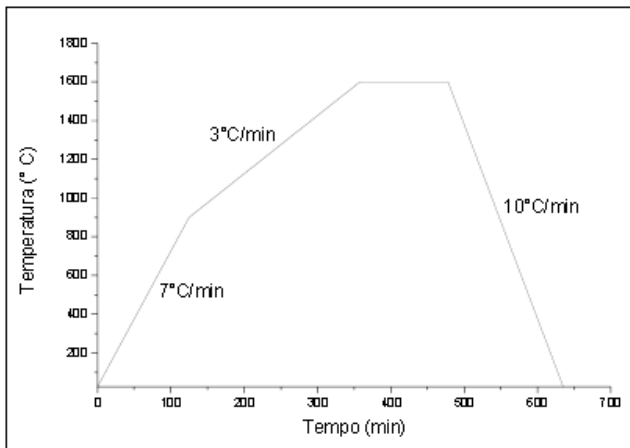
TGA, que mostrou que havia saída dos aditivos nesse intervalo de temperatura (0,5 °C/min de 200 até 600 °C).



*Figura 84: Ciclo de pré-sinterização dos tapes.*

A sinterização ocorreu de maneira mais completa a 1600 °C sendo a mesma, a temperatura de sinterização escolhida para se utilizar nesse trabalho, a escolha dessa temperatura deu-se na observação a olho nu que se confirmou com a análise de MEV, onde se pode observar uma melhor densificação dos tapes a 1600 °C.

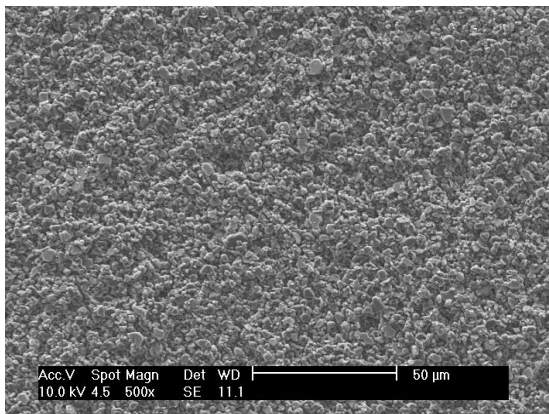
Nessa etapa de sinterização foi utilizado o seguinte ciclo: 7 °C/min de 25 a 900°C e a 3 °C/min até 1600 °C, com um patamar de 2 h, e depois resfriado a 10 °C/min até a temperatura ambiente. O ciclo de sinterização pode ser visto na Figura 85.



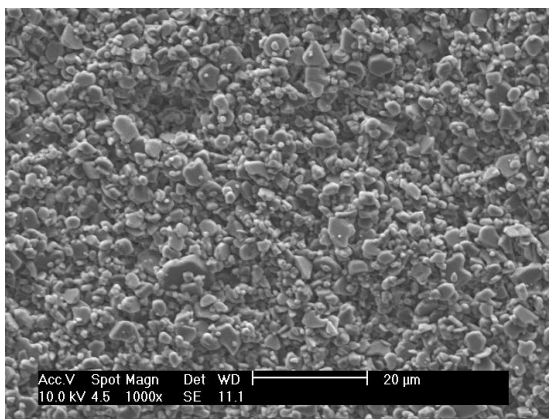
*Figura 85: Ciclo de sinterização dos tapes.*

#### *5.3.3.2. Caracterização dos tapes sinterizados*

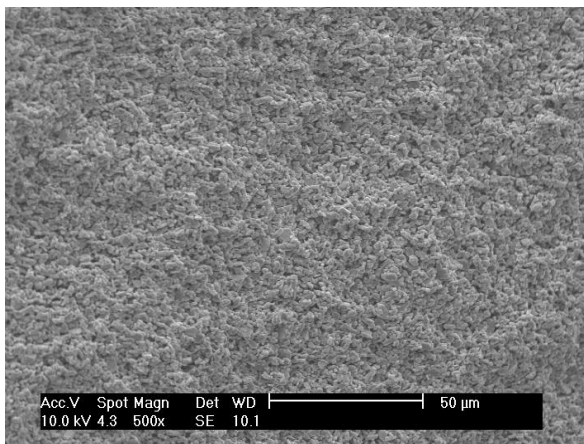
Os tapes sinterizados foram analisados por MEV, cujos resultados, podem ser vistos nas Figuras 86, 87, 88 e 89 respectivamente, sem fibras, na superfície e na fratura e com aumentos de 500 e 1000x cada uma.



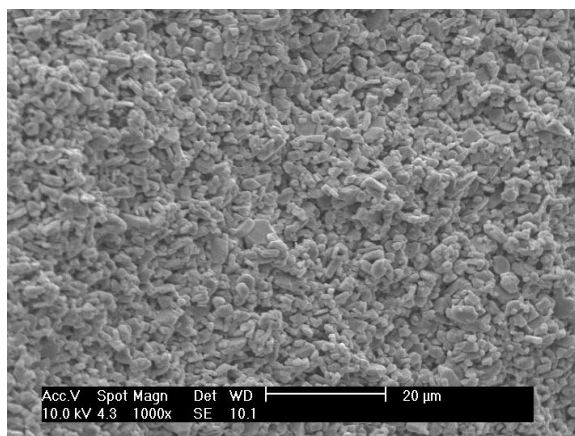
*Figura 86: Micrografia do tape sinterizado, sem fibras, na superfície e com aumento de 500x.*



*Figura 87: Micrografia do tape sinterizado, sem fibras, na superfície e com aumento de 1000x.*



*Figura 88: Micrografia do tape sinterizado, sem fibras, na fratura e com aumento de 500x.*

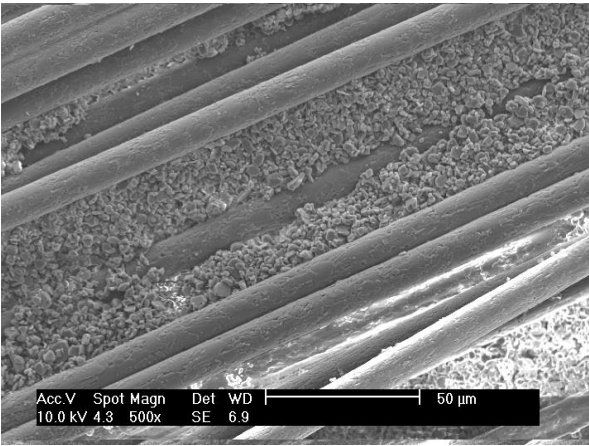


*Figura 89: Micrografia do tape sinterizado, sem fibras, na superfície e com aumento de 1000x.*

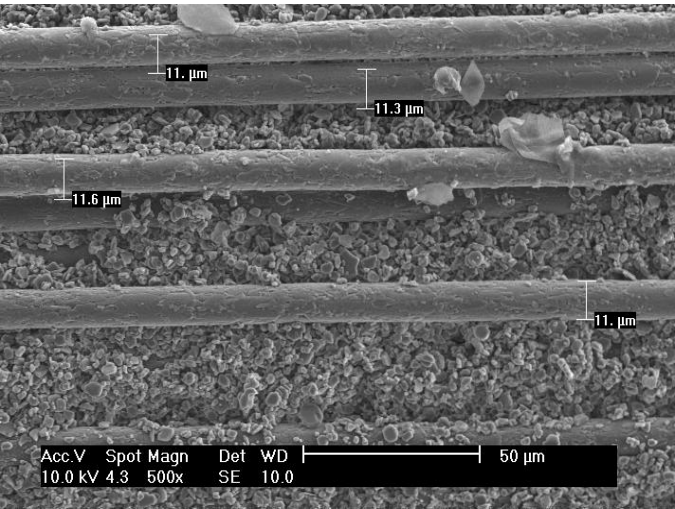
As micrografias dos tapes sem fibras mostram que houve densificação eficaz, sem a presença de grandes poros, ou seja, a sinterização ocorreu de maneira adequada.

As Figuras 90, 91, 92, 93 e 94 mostram os resultados da Microscopia Eletrônica de Varredura dos tapes com fibras processadas

pelo espalhamento através de um suporte, sinterizados, com os aumentos de 500, 1000 e 2000x respectivamente, na superfície.



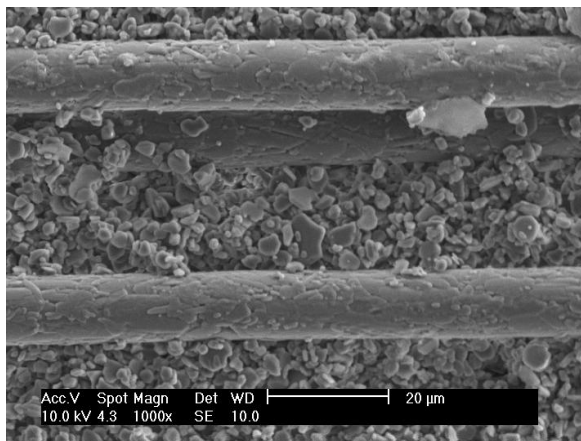
*Figura 90: Micrografia do tape sinterizado, com fibras processadas pelo espalhamento através de um suporte, na superfície e com aumento de 500x.*



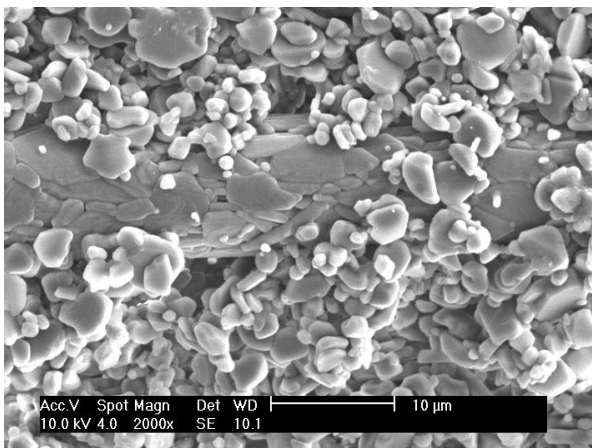
*Figura 91: Micrografia do tape sinterizado, com fibras processadas pelo espalhamento através de um suporte, na superfície, com aumento de 500x e diâmetro de algumas fibras estimado.*



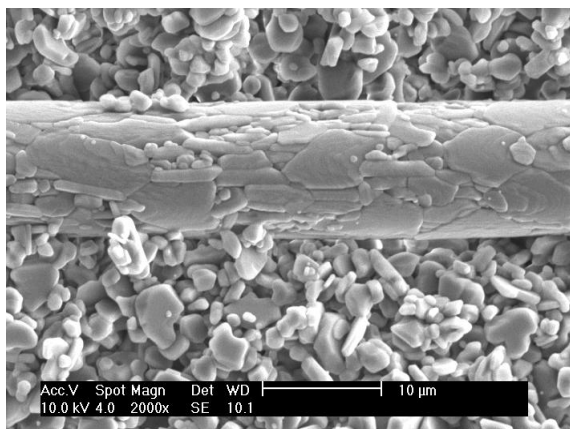
A micrografia acima mostra que não houve alteração significativa nos diâmetros das fibras antes e depois da sinterização, e as fibras estão espalhadas por toda a superfície do tape em diferentes profundidades, o que mostra uma distribuição homogênea por todo o tape.



*Figura 92: Micrografia do tape sinterizado, com fibras processadas pelo espalhamento através de um suporte, na superfície e com aumento de 1000x*

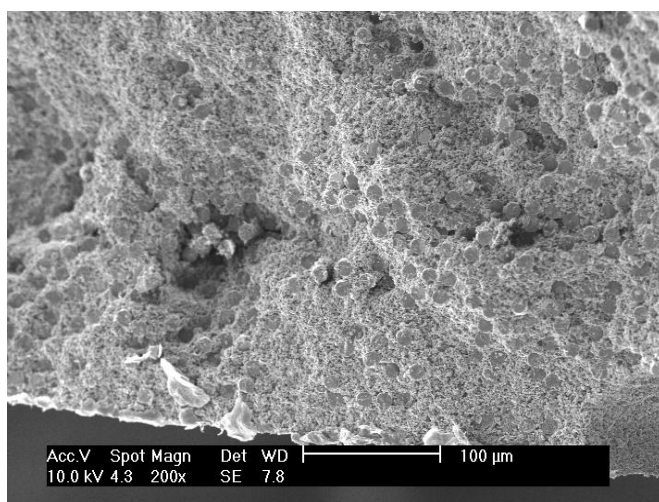


*Figura 93: Micrografia do tape sinterizado, com fibras processadas pelo espalhamento através de um suporte, na superfície e com aumento de 2000x.*

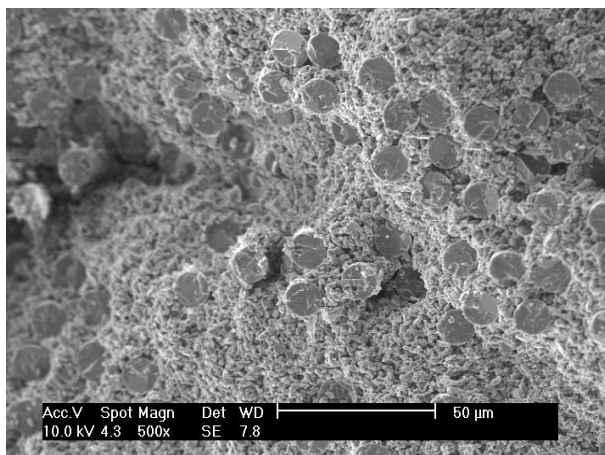


*Figura 94: Micrografia do tape sinterizado, com fibras processadas pelo espalhamento através de um suporte, na superfície e com aumento de 2000x.*

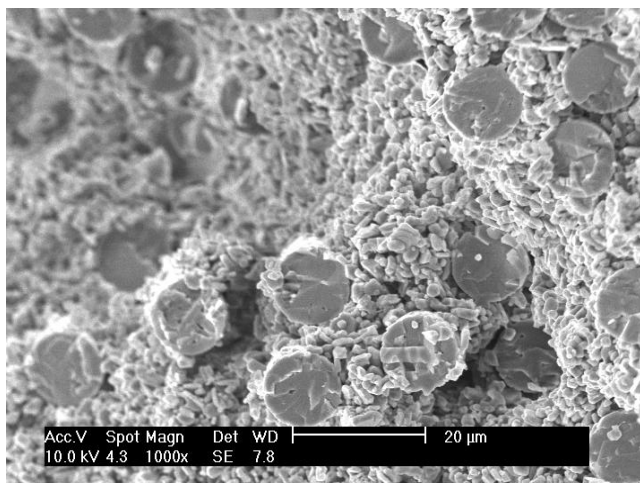
As Figuras 95, 96, e 97 mostram os resultados da Microscopia Eletrônica de Varredura dos tapes com fibras processadas pelo Espalhamento Através De Um Suporte, sinterizados, com os aumentos de 200, 500 e 1000x respectivamente, na fratura.



*Figura 95: Micrografia do tape sinterizado, com fibras processadas pelo espalhamento através de um suporte, na fratura e com aumento de 200x.*



*Figura 96: Micrografia do tape sinterizado, com fibras processadas pelo espalhamento através de um suporte, na fratura e com aumento de 500x.*



*Figura 97: Micrografia do tape sinterizado, com fibras processadas pelo espalhamento através de um suporte, na fratura e com aumento de 1000x.*

As micrografias da fratura do tape sinterizado com fibras, mostra que houve uma densificação eficaz até mesmo na interface matriz/fibras,

e pode-se perceber a presença de fibras por todo o tape, em todas as profundidades, ou seja, houve uma distribuição uniforme por todo o tape, tanto na superfície quanto na fratura.

#### *5.3.3.3.Densidade*

A densidade dos tapes sinterizados foi calculada através das equações (4) e (5).

As medidas das amostras com e sem fibras não mostram mudanças significativas de valores nas espessuras devido ao diâmetro das fibras que tem aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ , além da termoprensagem e sinterização, por isso, os resultados foram muito semelhantes.

A média das densidades das 15 amostras com fibras foi de  $3,57 \pm 18 \text{ g/cm}^3$  e a média das densidades das 15 amostras sem fibras foi de  $3,57 \pm 16 \text{ g/cm}^3$ .

#### *5.3.3.4. Retração térmica linear*

A porcentagem de retração térmica linear foi determinada através da equação (6).

A presença das fibras não altera o comprimento das amostras, nem antes, nem após a sinterização, portanto também não alterou a retração linear.

A média dos valores de retração térmica linear foi de 20%.

#### *5.3.3.5.Ensaio mecânicos de flexão a três pontos*

As Figuras 98 e 99 mostram o resultado completo gerado pelo ensaio de flexão nas composições de menor e maior resistência mecânica respectivamente, SSS e CCC I – I.

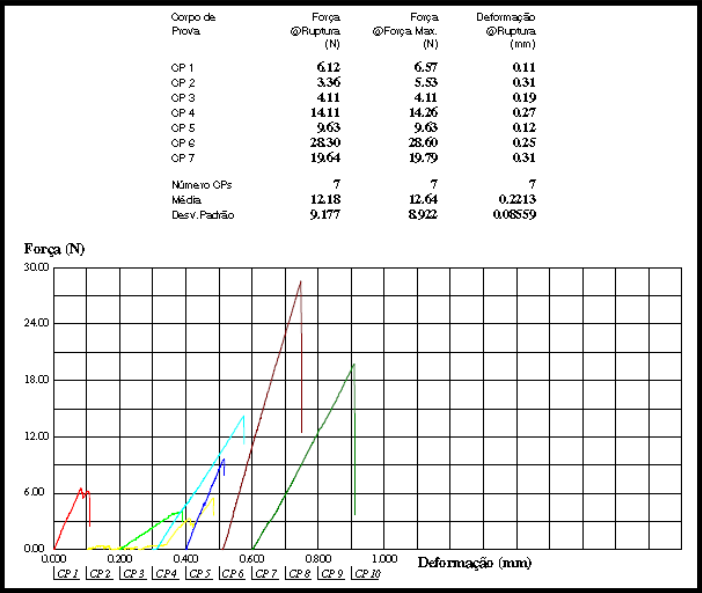


Figura 98: Ensaio de flexão na composição de menor resistência mecânica, SSS.

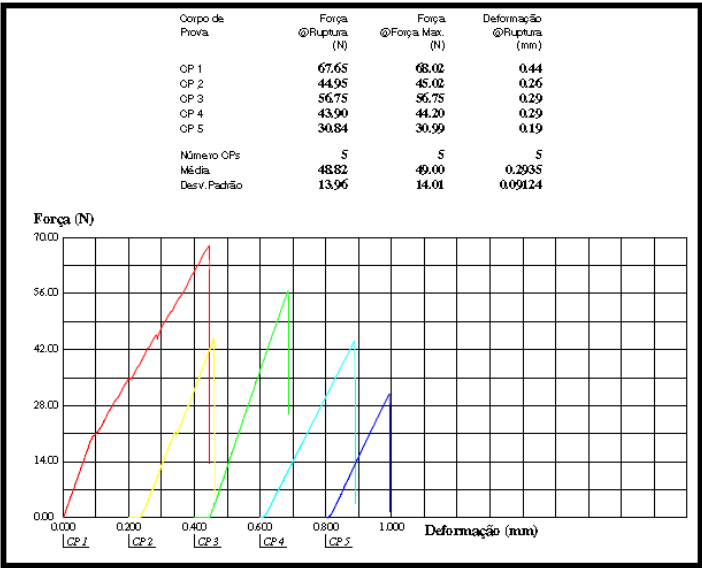


Figura 99: Ensaio de flexão na composição de maior resistência mecânica, CCC I -- I.

A resistência à flexão (tensão de ruptura)  $F$  foi calculada a partir da equação (7).

Segundo (BELENKY; RITTEL, 2012) e (ITINOCHE; OZCAN et al., 2006), a alumina pode ter uma grande variação de resistência à flexão, valores que variam de 293 a 630 MPa dependendo de uma série de variáveis. Na maioria dos artigos pesquisados durante esse trabalho, os valores estão em torno de 400 MPa.

A Tabela 15 mostra alguns valores de resistência à flexão da alumina (APHOLT; BINDL et al., 2001).

<b>Produção</b>	<b>Materiais</b>	<b>Resistência à flexão (MPa)</b>
Usinagem	InCeram Alumina	511 (59)
Colagem de barbotina	InCeram Alumina	498 (125)
Colagem de barbotina	InCeram Alumina	530 (89)
Fio de corte	InCeram Alumina	630 (55)
Usinada	InCeram Alumina	324 (82)
Colagem de barbotina	InCeram Alumina	374 (52)
Colagem de barbotina	InCeram Alumina	406 (81)
Colagem de barbotina	InCeram Alumina	434 (65)

*Tabela 15: Tabela de valores de resistência à flexão da alumina. (Fonte: APHOLT; BINDL et al., 2001).*

A Tabela 16 mostra a média dos valores de Força – Ruptura, Força- Máxima, Deformação – Ruptura e Resistência à Flexão, resultante dos ensaios de mecânicos de flexão.

<b>Composição</b>	<b>Força Ruptura (N)</b>	<b>Força Máxima (N)</b>	<b>Deformação Ruptura (mm)</b>	<b>Resistência à Flexão (MPa)</b>
<b>SSS</b>	<b>12,18</b>	<b>12,64</b>	<b>0,22</b>	<b>274</b>
<b>SCS --</b>	<b>28,67</b>	<b>28,97</b>	<b>0,42</b>	<b>645</b>
<b>SCS I</b>	<b>19,86</b>	<b>20,10</b>	<b>0,47</b>	<b>447</b>
<b>CSC -- --</b>	<b>29,05</b>	<b>29,12</b>	<b>0,32</b>	<b>654</b>
<b>CSC I I</b>	<b>29,72</b>	<b>30,02</b>	<b>0,75</b>	<b>669</b>
<b>CSC I --</b>	<b>21,28</b>	<b>21,50</b>	<b>0,37</b>	<b>479</b>
<b>CCC -- -- --</b>	<b>43,90</b>	<b>44,20</b>	<b>0,29</b>	<b>988</b>
<b>CCC I I I</b>	<b>42,04</b>	<b>42,34</b>	<b>0,82</b>	<b>946</b>
<b>CCC -- I --</b>	<b>44,95</b>	<b>46,59</b>	<b>0,22</b>	<b>1011</b>
<b>CCC I -- I</b>	<b>48,82</b>	<b>49,00</b>	<b>0,29</b>	<b>1098</b>

*Tabela 16: Resultado dos ensaios de flexão.*

Esses resultados mostram que as fibras aumentam significativamente a resistência mecânica dos tapes sinterizados.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A caracterização do pó mostrou que a matéria prima usada nesse trabalho era eficiente para a produção de tapes com as características desejadas, isso se confirmou até o final do trabalho.

A formulação final da suspensão mostrou-se eficiente; os tapes obtiveram uma viscosidade adequada para que não houvesse retração, boa molhabilidade, plasticidade e fácil descolamento do Mylar.

As fibras policristalinas de alumina foram processadas seguindo um método de espalhamento utilizando-se um suporte criado para resolver os problemas cujos outros métodos não foram capazes de sanar.

O compósito de alumina com reforço de fibras demonstrou uma resistência mecânica bem maior que a da cerâmica monolítica, tanto no produto a verde quanto no produto final, sinterizado.

A orientação das fibras tem influência direta nas propriedades mecânicas; tapes com orientação intercalada das fibras apresentaram uma resistência mecânica maior em relação ao tapes com fibras cuja orientação era a mesma em todas as camadas, nestes houve maior eficiência nas fibras com orientação paralela ao sentido do tape.



## **7. CONCLUSÃO**

Com base nas considerações finais e parciais de cada capítulo, pode-se concluir que esse trabalho atingiu os objetivos iniciais, produzindo tapes com matriz de alumina, reforçados com fibras policristalinas de alumina em meio aquoso, através de tape casting, provando que as fibras aumentam a resistência mecânica dos mesmos.

## 8. REFERÊNCIAS

ACCHAR, W.; SEGADÃES, A. M. Properties of sintered alumina reinforced with niobium carbide. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 27, n. 2, p. 427-430, 2009.

ALBANO, M. A. P.; GARRIDO, L. B. Influence of the slip composition on the properties of tape-cast alumina substrates. **Ceramics International**, v. 31, n. 1, p. 57-66, 2005.

ALBANO, M. P.; GARRIDO, L. B., Stabilized zirconia. **Materials Science and Engineering**, A 420, p. 171- 178, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Methods for Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials – ASTM C674-88. United States, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Method for Thensile Properties of Thin Plasting Sheetting – ASTM D882-00. Philadelphia, 2000.

APHOLT, W. et al. Flexural strength of Cerec 2 machined and jointed InCeram-Alumina and InCeram-Zirconia bars. **Dental Materials**, v. 17, n. 3, p. 260-267, 2001.

BALAKRISHNAN, J. A. et al. Dispersion, rheology and aqueous tape casting of alumina–zirconia composites. **Advances in Applied Ceramics**, v. 106, n. 3, p. 128-134, 2007. ISSN 17436753 17436761.

BELENKY, A.; RITTEL, D. Static and dynamic flexural strength of 99.5% alumina: Relation to surface roughness. **Mechanics of Materials**, v. 54, n. 0, p. 91-99, 2012.

BITTERLICH, B.; HEINRICH, J. G. Aqueous tape casting of silicon nitride. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 13, p. 2427-2434, 2002.

BITTERLICH, B.; LUTZ, C.; ROOSEN, A. Rheological characterization of water-based slurries for the tape casting process. **Ceramics International**, v. 28, n. 6, p. 675-683, 2002.

CAO, G. H. et al. Interface investigations of alumina and aluminosilicate short-fiber-reinforced aluminum-alloy composites. **Composites Science and Technology**, v. 61, n. 4, p. 545-550, 2001.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering - An Introduction**. New York, McGraw-Hill, 4ª edição, 587 p, 2000.

CATAFESTA, J. et al. Colagem de barbotina de aluminas submicrométricas comerciais. **Cerâmica** v. 53, p. 29-34, 2007.

CHANTARAMEE, N. et al. Characterization of particles packing in alumina green tape. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 5, p. 943-948, 2009.

CHARTIER, T. et al. Aqueous suspensions for tape-casting based on acrylic binders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 3, p. 241-247, 1998.

CHARTIER, T.; ROUXEL, T. Tape-cast alumina-zirconia laminates: Processing and mechanical properties. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 17, n. 2-3, p. 299-308, 1997.

CHEN, Z.-C. et al. Interfacial reaction behavior and thermal stability of barium zirconate-coated alumina fiber/alumina matrix composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 6, p. 1149-1160, 2008.

CHEN, Z. et al. Characterization of interfacial reaction products in alumina fiber/barium zirconate coating/alumina matrix composite. **Materials Characterization**, v. 48, n. 4, p. 305-314, 2002.

CHIU, H.P.; YANG, J. M.; AMATO, R. A. A study of fiber coating in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fiber-reinforced NiAlFe matrix composites. **Materials Science and Engineering: A**, v. 203, n. 1–2, p. 81-92, 1995.

CHOVANEK, J. et al. Low loss alumina dielectrics by aqueous tape casting: The influence of composition on the loss tangent. **Ceramics International**, v. 38, n. 5, p. 3747-3755, 2012.

CLAUSSEN, N.; PABST, R.; LAHMANN, C.P. Influence of microstructure of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2$  on  $K_{\text{IC}}$ . **Proc. Brit. Ceram. Soc.**, v. 25, p. 139-49, 1975.

CUI, X. et al. A study on green tapes for LOM with water-based tape casting processing. **Materials Letters**, v. 57, n. 7, p. 1300-1304, 2003.

CUI, X. M. et al. The influence of plasticizer on the formation of film in aqueous tape casting with latex binder. **Rare Metal Materials and Engineering**, v. 32, p. 49-52, 2003.

CUI, X. M. et al. Laminated fabrication ceramics by aqueous tape casting technology. **Prism 5: The Fifth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Pts 1-5**, v. 475-479, p. 1275-1278, 2005.

DAS, N.; MAITI, H. S. Formation of pore structure in tape-cast alumina membranes – effects of binder content and firing temperature. **Journal of Membrane Science**, v. 140, n. 2, p. 205-212, 1998.

DOREAU, F. et al. Mechanical and lamination properties of alumina green tapes obtained by aqueous tape-casting. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, n. 16, p. 2867-2873, 1999.

DOREAU, F. et al. Processing of aqueous tape-casting of alumina with acrylic emulsion binders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 4, p. 311-321, 1998.

EL-NADJAR, W. et al. Infrared investigation on surface properties of alumina obtained using recent templating routes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 158, n. 0, p. 88-98, 2012.

EL HAFIANE, Y. et al. Role of dispersant and humidity on the setting of millimetric films of aluminous cement prepared by tape casting. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 10, p. 2103-2111, 2012.

GAULT, C.; SORO, J.; SMITH, A. Processing by tape casting and mechanical behaviour of aluminous cement-based matrix alumina fibers composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 2-3, p. 1469-1474, 2007.

GOLDSBY, J. C. et al. Annealing effects on creep of polycrystalline alumina-based fibers. **Materials Science and Engineering: A**, v. 242, n. 1-2, p. 278-283, 1998.

GOSWAMI, A. P.; ROY, S.; DAS, G. C. Effect of powder, chemistry and morphology on the dielectric properties of liquid-phase-sintered alumina. **Ceramics International**, v. 28, n. 4, p. 439-445, 2002.

GREENWOOD, R.; RONCARI, E.; GALASSI, C. Preparation of concentrated aqueous alumina suspensions for tape casting. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 17, n. 12, p. 1393-1401, 1997.

GUILLON, O.; KRAUS, S.; RODEL, J. Influence of thickness on the constrained sintering of alumina films. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 7, p. 2623-2627, 2007.

GUNGOR, A.; CELIKCIOGLU, O.; SAHIN, S. The physical and mechanical properties of alumina-based ultralow cement castable refractories. **Ceramics International**, v. 38, n. 5, p. 4189-4194, 2012.

GURAUSKIS, J.; SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J.; BAUDÍN, C. Joining green ceramic tapes made from water-based slurries by applying low pressures at ambient temperature. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 15, p. 3403-3411, 2005.

GUTIÉRREZ, C. A.; MORENO, R. Influence of slip preparation and casting conditions on aqueous tape casting of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . **Materials Research Bulletin**, v. 36, n. 11, p. 2059-2072, 2001.

GUTIÉRREZ, C. A.; MORENO, R. Tape casting of non-aqueous silicon nitride slips. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 10, p. 1527-1537, 2000.

HAANAPPEL, V. A. C. et al. Properties of alumina films prepared by metal-organic chemical vapour deposition at atmospheric pressure in the presence of small amounts of water. **Surface and Coatings Technology**, v. 72, n. 1-2, p. 1-12, 1995.

HEINRICH, J. G.; BITTERLICH, B. Aqueous tape casting of silicon nitride. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 13, p. 2427-2434, 2002.

HEUNISCH, A.; DELLERT, A.; ROOSEN, A. Effect of powder, binder and process parameters on anisotropic shrinkage in tape cast ceramic products. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 16, p. 3397-3406, 2010.

HOLMQUIST, M. et al. Alumina/alumina composite with a porous zirconia interphase —Processing, properties and component testing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 5, p. 599-606, 2000.

HORRI, B. A. et al. A new empirical viscosity model for ceramic suspensions. **Chemical Engineering Science**, v. 66, n. 12, p. 2798-2806, 2011.

HOTZA, D. Colagem de folhas cerâmicas. **Cerâmica**, v. 43, n. 283-284; p. 157-164, 1997

HOTZA, D.; GREIL, P. Review: aqueous tape casting of ceramic powders. **Materials Science and Engineering: A**, v. 202, n. 1-2, p. 206-217, 1995.

HUA, W. G. et al. Study on the preparation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  green tapes, by aqueous tape casting. **Rare Metal Materials and Engineering**, v. 36, p. 862-865, 2007.

ITINOCHE, K. M. et al. Effect of mechanical cycling on the flexural strength of densely sintered ceramics. **Dental Materials**, v. 22, n. 11, p. 1029-1034, 2006.

JIANG, D. L. et al. Aqueous tape casting process for hydroxyapatite. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 7, p. 2671-2677, 2007.

JOSHI, S. C. et al. Power law fluids and Bingham plastics flow models for ceramic tape casting. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 120, n. 1-3, p. 215-225, 2002.

JURKÓW, D. et al. Influence of tapes' properties on the laser cutting process. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 9, p. 1589-1595, 2011.

KIENNEMANN, J. et al. Drying mechanisms and stress development in aqueous alumina tape casting. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 9, p. 1551-1564, 2005.

KIM, D.-J.; PARK, I.-S.; LEE, M.-H. Tensile strength of aqueous-based alumina tapes using a PVP–PVA–gelatin cobinder. **Ceramics International**, v. 31, n. 4, p. 577-581, 2005.

KIM, D. J. et al. A comparison of mechanical properties of all-ceramic alumina dental crowns prepared from aqueous- and non-aqueous-based tape casting. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 53, n. 4, p. 314-319, 2000.

KIM, D. J. et al. Aqueous-based alumina tape casting for 3-dimensional forming. **Euro Ceramics Viii, Pts 1-3**, v. 264-268, p. 173-176, 2004.

KRISTOFFERSSON, A.; CARLSTRÖM, E. Tape casting of alumina in water with an acrylic latex binder. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 17, n. 2–3, p. 289-297, 1997.

KRISTOFFERSSON, A.; LAPASIN, R.; GALASSI, C. Study of interactions between polyelectrolyte dispersants, alumina and latex binders by rheological characterisation. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 14, p. 2133-2140, 1998.

LEWIS, J. A. et al. Rheological property and stress development during drying of tape-cast ceramic layers. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 12, p. 3225-3234, 1996.

LI, N. et al. Preparation of Na-beta"-alumina film by tape casting process. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 14, p. 3031-3037, 2009.

LICCIULLI, A. et al. Influence of glass phase on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fiber-reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites processed by slip casting. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 3, p. 385-389, 2011.



LIM, D. S. et al. Tribological behavior of alumina reinforced with unidirectionally oriented SiC whiskers. **Wear**, v. 225–229, Part 2, n. 0, p. 868-873, 1999.

LUO, X.-J. et al. Preparation of aluminum nitride green sheets by aqueous tape casting. **Ceramics International**, v. 30, n. 8, p. 2099-2103, 2004.

LV, Z. et al. Aqueous tape casting process for SiC. **Ceramics International**, v. 35, n. 5, p. 1889-1895, 2009.

MARSHALL, D. B.; DAVIS, J. B. Ceramics for future power generation technology: fiber reinforced oxide composites. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 5, n. 4, p. 283-289, 2001.

MISTLER, R. E., Tape casting: the basic process for meeting the needs of the electronics industry. **Am. Ceram. Soc. Bull.** v. 69, p. 1022–1026, 1990.

MOLINA, T. et al. Dispersion and reaction sintering of alumina–titania mixtures. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 9, p. 2469-2474, 2012.

MORENO, R. Reología de suspensiones cerâmicas. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, 2005.

MORENO, R. The role of slip additives in tape casting technology: part I – solvents and dispersants. **American Ceramic Society Bulletin**, v.71(10), p. 1521-1531, 1992.

NASLAIN, R. R. The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 29, n. 9–10, p. 1145-1155, 1998.

OLHERO, S. M.; FERREIRA, J. M. F. Rheological characterisation of water-based AlN slurries for the tape casting process. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 169, n. 2, p. 206-213, 2005.

PAGNOUX, C. et al. Aqueous suspensions for tape-casting based on acrylic binders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 3, p. 241-247, 1998.

PARK, I. S. et al. Application of water-based alumina tapes prepared using PVP binder for all-ceramic dental crowns. **Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials, Pts 1 and 2**, v. 449-4, p. 1189-1192, 2004.

PLUCKNETT, K. P.; CACERES, C. H.; WILKINSON, D. S. Tape Casting of Fine Alumina-Zirconia Powders for Composite Fabrication. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 77, n. 8, p. 2137-2144, 1994.

REED, J. S., **Principles of Ceramic Processing**. John Wiley & Sons, New York, 2nd ed, 1994.

RYU, B.; TAKAHASHI, M.; SUZUKI, S. Rheological Characteristics of Aqueous Alumina Slurry for Tape Casting. **Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi-Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 101, n. 6, p. 643-648, 1993.

SEGDA, B. G.; JACQUET, M.; BESSE, J. P. Elaboration, characterization and dielectric properties study of amorphous alumina thin films deposited by r.f. magnetron sputtering. **Vacuum**, v. 62, n. 1, p. 27-38, 2001.

SNEL, M. D. et al. Influence of tape cast parameters on texture formation in alumina by templated grain growth. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 13, p. 2757-2763, 2009.

SOLTESZ, T. J. et al. A rheological process control diagram for tape casting. **Advances in Dielectric Ceramic Materials**, v. 88, p. 391-402, 1998.

SNIIKERS, F. et al. Aqueous tape casting of yttria stabilised zirconia using natural product binder. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 6, p. 1107-1110, 2004.

SCHWARTZ, B.; WILCOX, D. L., Laminated ceramics. **Ceram. Age**, v. 83(6), p. 40-44, 1967.

SORO, J.; SMITH, A.; GAULT, C. Processing by tape casting and mechanical behaviour of aluminous cement-based matrix alumina fibers composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 2-3, p. 1469-1474, 2007.

TANIMOTO, Y.; NEMOTO, K. Development of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fiber-reinforced  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -based ceramics. **Dental Materials Journal**, v. 23, n. 3, p. 297-304, 2004.

TANIMOTO, Y.; NEMOTO, K. Effect of sintering temperature on flexural properties of alumina fiber-reinforced, alumina-based ceramics prepared by tape casting technique. **J Prosthodont**, v. 15, n. 6, p. 345-52, 2006.

TANURDJAJA, S. et al. Influence of dispersant size on rheology of non-aqueous ceramic particle suspensions. **Advanced Powder Technology**, v. 22, n. 4, p. 476-481, 2011.

TIAN, T. et al. Aqueous tape casting process for hydroxyapatite. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 7, p. 2671-2677, 2007.

TOK, A. I. Y.; BOEY, F. Y. C.; KHOR, K. A. Tape casting of high dielectric ceramic composite substrates for microelectronics application.

**Journal of Materials Processing Technology**, v. 89–90, n. 0, p. 508-512, 1999.

TOK, A. I. Y.; BOEY, F. Y. C.; LAM, Y. C. Non-Newtonian fluid flow model for ceramic tape casting. **Materials Science and Engineering: A**, v. 280, n. 2, p. 282-288, 2000.

TOMASIK, P. et al. The role of organic dispersants in aqueous alumina suspensions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 6, p. 913-919, 2003.

WANG, C. et al. A novel multilayer aqueous tape casting method for anode-supported planar solid oxide fuel cell. **Materials Letters**, v. 65, n. 14, p. 2251-2253, 2011.

WILSHIRE, B. Creep property comparisons for ceramic-fibre-reinforced ceramic-matrix composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 8, p. 1329-1337, 2002.

WOOD, S; HARRIS, A T. Porous burners for lean-burn applications. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, n. 5, p. 667-684, 2008

YAO, X; TAN, S; HUANG, Z; JIANG, D. Effect of recoating slurry viscosity on the properties of reticulated porous silicon carbide ceramics. **Ceramics International**, v. 32, n. 2, p. 137-142, 2006.

YOSHIMURA, H. et al., Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de uma alumina de elevada pureza, **Cerâmica**, V.51 p. 239-251, 2005.

ZENG, Y. P.; JIANG, D. L.; GREIL, P. Tape casting of aqueous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  slurries. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 11, p. 1691-1697, 2000.

ZHANG, G.; WANG, Y.; MA, J. Bingham plastic fluid flow model for ceramic tape casting. **Materials Science and Engineering: A**, v. 337, n. 1–2, p. 274-280, 2002.

ZHANG, Y.; QIN, C.; BINNER, J. Processing multi-channel alumina membranes by tape casting latex-based suspensions. **Ceramics International**, v. 32, n. 7, p. 811-818, 2006.

ZHANG, Y. G.; BINNER, J. Tape casting aqueous alumina suspensions containing a latex binder. **Journal of Materials Science**, v. 37, n. 9, p. 1831-1837, 2002.